ORSAY
Série
N° d'ordre

THESE

présentée
à

L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE
Spécialité : Chimie-Physique

par

Martine VIARD

Sujet : Etude de la dissociation d'ions diatomiques par la méthode de coïncidences photoélectrons-photoions

Soutenue le 23 février 1982 devant la Commission d'examen

M. J. DURUP Président

Mme R. MARX
M. C. MANUS
T. BAER
P.M.GUYON
} Examinateurs

ORSAY
Série
N° d'ordre

THESE

présentée
à

L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE

Spécialité : Chimie-Physique

par

Martine VIARD

Sujet : Etude de la dissociation d'ions diatomiques par la méthode de coïncidences photoélectrons-photoions

Soutenue le 23 février 1982 devant la Commission d'examen

M.	J. DURUP	Président
Mme	R. MARX	Examinateurs
M.	C. MANUS	
	T. BAER	
	P.M.GUYON	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
1 - Etude de la photoionisation des molécules	2
2 - Intéraction d'un photon et d'une diatomique	3
3 - Cas où l'ionisation est possible	5
CHAPITRE I - Principe de la méthode expérimentale	7
1 - Principe du montage expérimental	8
2 - Description du dispositif de " temps de vol " lui-même	88
3 - Mesure des temps de vol d'électrons	10
4 - Sélection des électrons de seuil - TPES	12
5 - Etude des ions produits - Coincidences photoélectron-photo-ion	14
- Annexes du Chapitre I : Schémas du dispositif expérimental	142
CHAPITRE II - Traitement des fausses coïncidences	18
1 - Origine des fausses coïncidences	19
2 - Fausses coïncidences expérimentales = premier traitement	22
3 - Deuxième traitement : correction plus fine avec le spectre expérimental	23
4 - Troisième traitement : correction canal par canal	28
5 - Simulation théorique des fausses coincidences	32
- Annexes du Chapitre II :	145
1 - Correction, à l'aide de spectres expérimentaux, des fausses coincidences zone par zone	146
2 - Correction, à l'aide de spectres expérimentaux, des fausses coincidences canal par canal	147
3 - Simulation théorique des fausses coïncidences	147
CHAPITRE III - Analyse des spectres de temps de vol par comparaison à des spectres simulés par ordinateur	37
1 - Calcul du temps de vol dans le cas simple de l'électron Focalisation d'espace	38
2 - Rôle de la discrimination angulaire du côté des électrons	40
3 - Calcul du temps de vol avec un champ uniforme dans la chambre d'ionisation	45
4 - Cas d'un ion parent métastable	46

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0005

Page

5 - Influence de la forme de l'impulsion d'extraction des ions 51
6 - Perturbation due à l'aiguille d'introduction des gaz 53
7 - Phénomènes de distribution angulaire 71
8 - Contribution des électrons chauds 74

Annexes du Chapitre III : 162
1 - Calcul des temps de vol pour les ions avec champ constant 163
2 - Influence du temps de vol de l'électron 164
3 - Etude de la discrimination angulaire 164
4 - Cas d'un ion métastable 164
5 - Influence de la forme de l'impulsion d'extraction des ions 165
6 - Résolution de l'équation de Poisson 166
7 - Influence de l'aiguille sur la forme des spectres de temps de vol 167

CHAPITRE IV - Etude de la photoionisation dissociative de la molécule d'oxygène 76
A - Revue des connaissances sur la photoionisation de O_2 77
A-1 - Ionisation ou autoionisation de la molécule d'oxygène 77
A-2 - Courbes de potentiel de l'ion O_2^+ 81
A-3 - Dissociation ou prédissociation de l'ion O_2^+ 83
B - Analyse des spectres expérimentaux obtenus sur l'ion moléculaire O_2^+ et interprétation des résultats 85
B-1 - Etat $B^2\Pi_g^-$ 85
B-2 - Ionisation de l'état dissociatif $III^2\Pi_u$ 98
B-3 - Dissociation de l'état $c^4\Sigma_u^-$ 113
Conclusion - 116

CHAPITRE V - Etude de la photoionisation dissociative du monoxyde de carbone 117
A - Revue des connaissances sur la photoionisation de CO 118
A-1 - Ionisation ou autoionisation du monoxyde de carbone 118
A-2 - Courbes de potentiel des états de l'ion CO^+ 123
A-3 - Dissociation ou prédissociation de l'ion CO^+ 123
B - Analyse des spectres expérimentaux et principaux résultats sur les voies de dissociation 127
B-1 - Formation de l'ion fragment C^+ 129
B-2 - Formation de l'ion fragment O^+ 135

Page

B-3 - Rapports de branchement entre les limites 139

Conclusion - 141

BIBLIOGRAPHIE 185

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires et commencé grâce à une cinquième année accordée par l'Ecole Normale Supérieure de jeunes filles. La partie expérimentale a été réalisée au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique. Je remercie sincèrement tous ceux qui, par leur accueil, leur aide et leurs conseils, ont contribué à sa réalisation.

INTRODUCTION

1. ETUDE DE LA PHOTOIONISATION DES MOLECULES

L'étude du comportement des molécules en présence de rayonnement électromagnétique de courte longueur d'onde (ultra-violet lointain) est pleine d'intérêt car ce type d'interaction a lieu constamment dans la haute atmosphère, là où les ultra-violets du soleil ne sont pas encore arrêtés.

Jusqu'à récemment, pour de telles études, on utilisait des lampes à spectres de raies, les plus employées dans le domaine U.V. étant les raies de l'hélium I à 21,21 eV et de l'hélium II à 40,8 eV. On n'observait donc aucun autre phénomène de seuil que ceux à 21,21 et 54,4 eV. Le rayonnement synchrotron est apparu très utile car il présente un *spectre continu* allant des infra-rouges aux rayons X. De plus son *caractère pulsé* permet des analyses par temps de vol.

Dans un processus de photoionisation à une énergie photonique $h\nu$ donnée, $h\nu + AB \rightarrow AB^+ + e^-$, l'énergie interne E_i de l'ion AB^+ formé dans son $i^{ème}$ état peut être déterminée par la mesure de l'énergie E_e de l'électron éjecté : $E_i = h\nu - E_e$. Dans les expériences de coïncidences photoélectron de seuil-photoion décrites ici, un monochromateur prélève dans le *spectre continu* du rayonnement synchrotron les photons d'énergie $h\nu$ choisie, et la détection des électrons est limitée à ceux d'énergie E_e quasi-nulle (20 meV). Le signal engendré par ces électrons de "seuil" déclenche l'extraction des ions correspondants et leur analyse par temps de vol. Ceci permet comme on le verra d'identifier les fragments $A^+ + B$ issus de la relaxation unimoléculaire d'ions AB^{+*} d'énergie interne spécifiée, de connaître les énergies cinétiques de séparation de AB^{+*} et éventuellement de mesurer la durée de prédissociation de AB^{+*} et la distribution angulaire des fragments.

On se limitera ici à l'étude de diatomiques. Dans le cas de grosses molécules, les états vibrationnels des ions fragments dans un même état électronique sont nombreux. L'analyse des temps

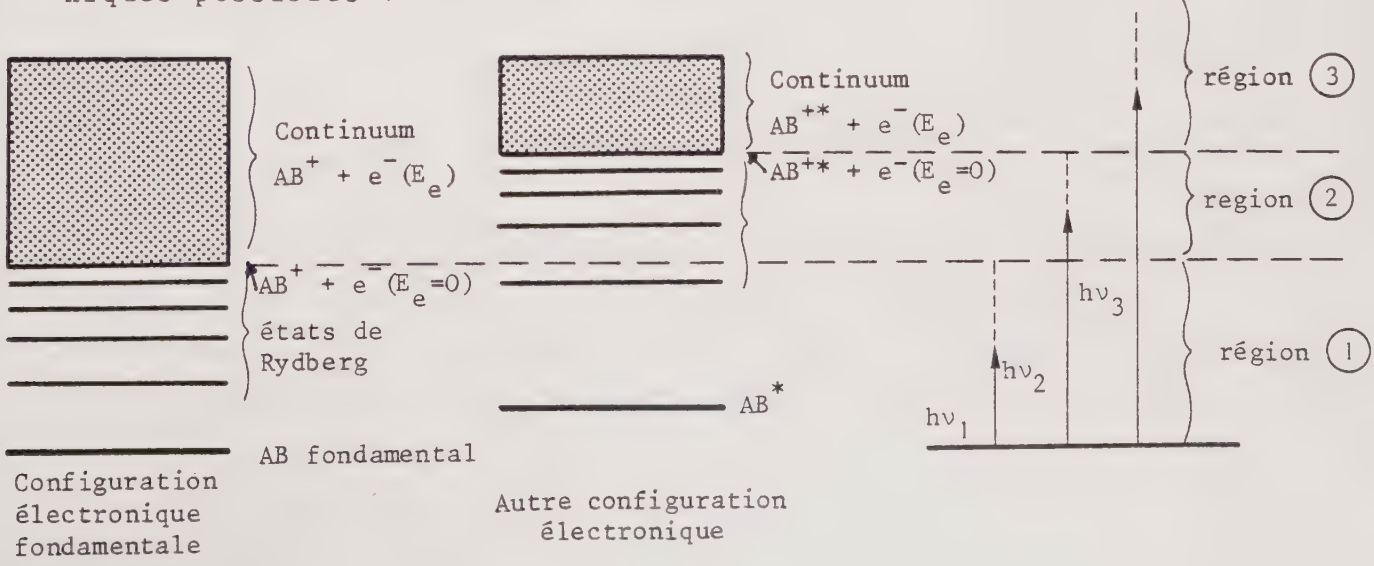
de vol des ions est donc plus complexe et requiert une résolution supérieure à celle qui est utilisée ici.

Voyons quelles sont les étapes menant à la formation d'ions fragments lorsqu'une molécule diatomique est en interaction avec un photon d'énergie donnée.

2. INTERACTION D'UN PHOTON ET D'UNE DIATOMIQUE

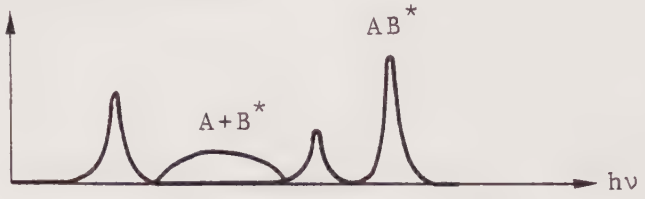
Une molécule AB absorbe un photon d'énergie $h\nu$ qui, soit la fait passer dans un état électronique excité AB^*, soit l'ionise en AB^+ ou AB^{+*} avec émission d'un électron. Dans le premier cas la transition se fait vers des états discrets, alors que dans le deuxième cas elle conduit à un continuum d'états puisque l'énergie cinétique de l'électron peut varier continûment. Dans le domaine d'excitation des électrons de valence des molécules diatomiques compris entre 9 eV (potentiel d'ionisation de l'oxyde d'azote NO) et 40 eV (potentiel d'ionisation des orbitales de coeur $2\sigma_g$ de l'oxygène O_2) les deux transitions sont possibles : les états de Rydberg qui convergent vers les seuils d'ionisation correspondant à chacun des états électroniques constituent tout un lot d'états excités neutres AB^* dans le continuum d'ionisation.

Ces processus peuvent être représentés schématiquement comme suit, en se limitant au cas de deux configurations électroniques possibles :

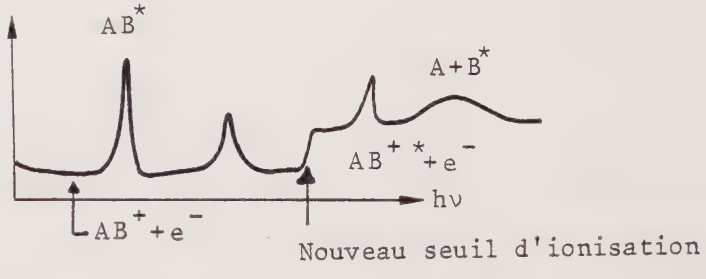


Ceci n'est qu'une représentation très simplifiée ; la région (2) est en réalité étendue à toutes les séries de Rydberg convergeant vers les différents états électroniques excités de l'ion. Suivant l'énergie du photon utilisée les spectres d'absorption sont de types différents :

* photon d'énergie $h\nu_1$ (région (1)) : il n'est absorbé que que s'il y a un état discret à cette énergie. Si l'état discret est lié il donne un pic dans le spectre de photoabsorption, s'il est dissociatif il donne une bosse.



* photon d'énergie $h\nu_2$ (région (2)) : au continuum d'ionisation se superposent les structures en pics et bosses dues à la formation d'état excités neutres.



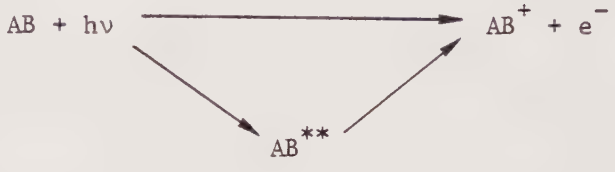
* photon d'énergie $h\nu_3$ (région (3)) : les pics disparaissent car il n'y a plus d'états discrets.

Cette étude simplifiée suppose qu'on peut effectivement attribuer des configurations électroniques bien définies aux états excités de la molécule. Dans le domaine d'énergie où nous travaillons (10 à 35 eV), ceci est correct pour l'oxygène et, à

basses énergies, pour le monoxyde de carbone. Pour ce dernier des problèmes de fortes interactions entre configurations électroniques interviennent à des énergies plus élevées.

3. CAS OU L'IONISATION EST POSSIBLE (énergie du photon supérieure au 1er seuil d'ionisation)

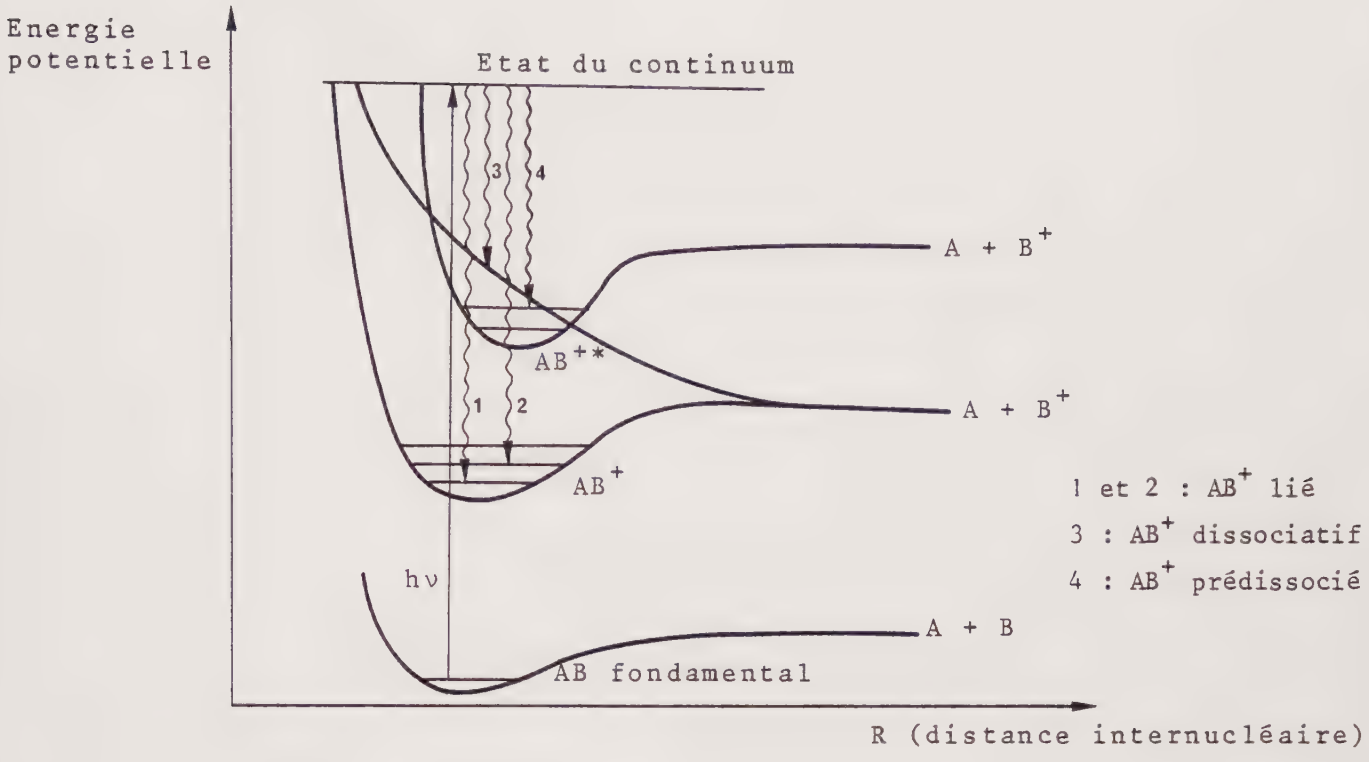
Considérons le processus



où l'état du continuum $AB^+ + e^-$ peut ou non être couplé à un état discret AB^{**} situé à la même énergie hν au-dessus de l'état initial de AB.

Vu le rapport de masses entre l'électron et l'ion AB^+, 99,99 % de l'énergie cinétique du couple $AB^+ + e^-$ (dans le référentiel du centre de masse de AB) est emportée sous forme d'énergie cinétique E_e de l'électron. On appelle électrons de seuil (threshold electrons) les électrons formés avec une énergie cinétique nulle.

Si l'ion AB^+ est formé dans un état dissociatif ou prédissocié, on observera les fragments $A^+ + B$ ou $A + B^+$, excités ou non. Comme le montre le schéma ci-après, pour une énergie hν donnée on peut obtenir différents états de AB^+, dont les niveaux d'énergie seront déterminés par l'analyse de l'énergie cinétique des électrons émis, et éventuellement différents états des fragments, qui seront déterminés par l'analyse de leurs énergies cinétiques.



On voit donc que pour un photon d'énergie donnée, l'analyse conjointe de l'énergie cinétique de l'électron et de l'énergie cinétique des ions fragments permet d'identifier les mécanismes qui suivent l'absorption du photon.

Cette analyse ne peut être faite qu'à partir d'une bonne connaissance du dispositif expérimental. Lorsque nous aurons décrit celui-ci dans le premier chapitre, nous verrons dans les deuxièmes et troisièmes chapitres les formes particulières des spectres obtenus et leurs interprétations. Nous pourrons alors dans le quatrième chapitre tirer les informations contenues dans les spectres enregistrés à différentes énergies et en déduire des résultats sur la dynamique des ions moléculaires.

C H A P I T R E I

PRINCIPE DE LA METHODE EXPERIMENTALE

1. PRINCIPE DU MONTAGE EXPERIMENTAL

Le gaz étudié introduit par une aiguille dans la chambre est ionisé par le rayonnement pulsé émis par l'anneau de stockage d'ORSAY (ACO) et sélectionné par un monochromateur à réseau 2400 traits par mm à incidence normale. En appliquant des champs électriques convenables, on extrait l'électron et l'ion formés et on accélère chacun vers un détecteur à galettes multicanaux ; les temps mis pour parvenir aux détecteurs sont caractéristiques de la masse, de l'énergie et de la direction d'éjection des particules, ce sont donc eux qu'on va étudier plus particulièrement. Cette partie du montage constitue "le temps de vol" et est le coeur de l'expérience, le reste étant constitué par les appareils de mesure et l'électronique appropriée. Après amplification, discrimination, et mise en forme des signaux émis par les détecteurs, ils sont enregistrés et analysés dans le temps selon différentes méthodes suivant l'étude désirée.

2. DESCRIPTION DU DISPOSITIF DE "TEMPS DE VOL" LUI-MEME

Il est constitué de la chambre d'ionisation et des chambres de vol terminées par les détecteurs. Il est de section cylindrique et constitué d'une succession d'éléments en cuivre et en téflon. Un schéma détaillé est donné en annexe AI.1. La figure I.1 permet de comprendre le principe de l'extraction.

Si l'ionisation a lieu à la date t = 0, l'électron est extrait de la région (1) par une tension faible (de l'ordre du volt), vole librement dans la région (2), avant d'être fortement accéléré dans la région (3) avant de frapper les détecteurs. Etant donné sa masse très légère, son temps de vol est de l'ordre de 50 ns. Pendant ce temps, l'ion, étant donné sa masse bien supérieure, s'est très peu déplacé dans la zone (1) : son temps de vol total est de l'ordre de 10 µs.

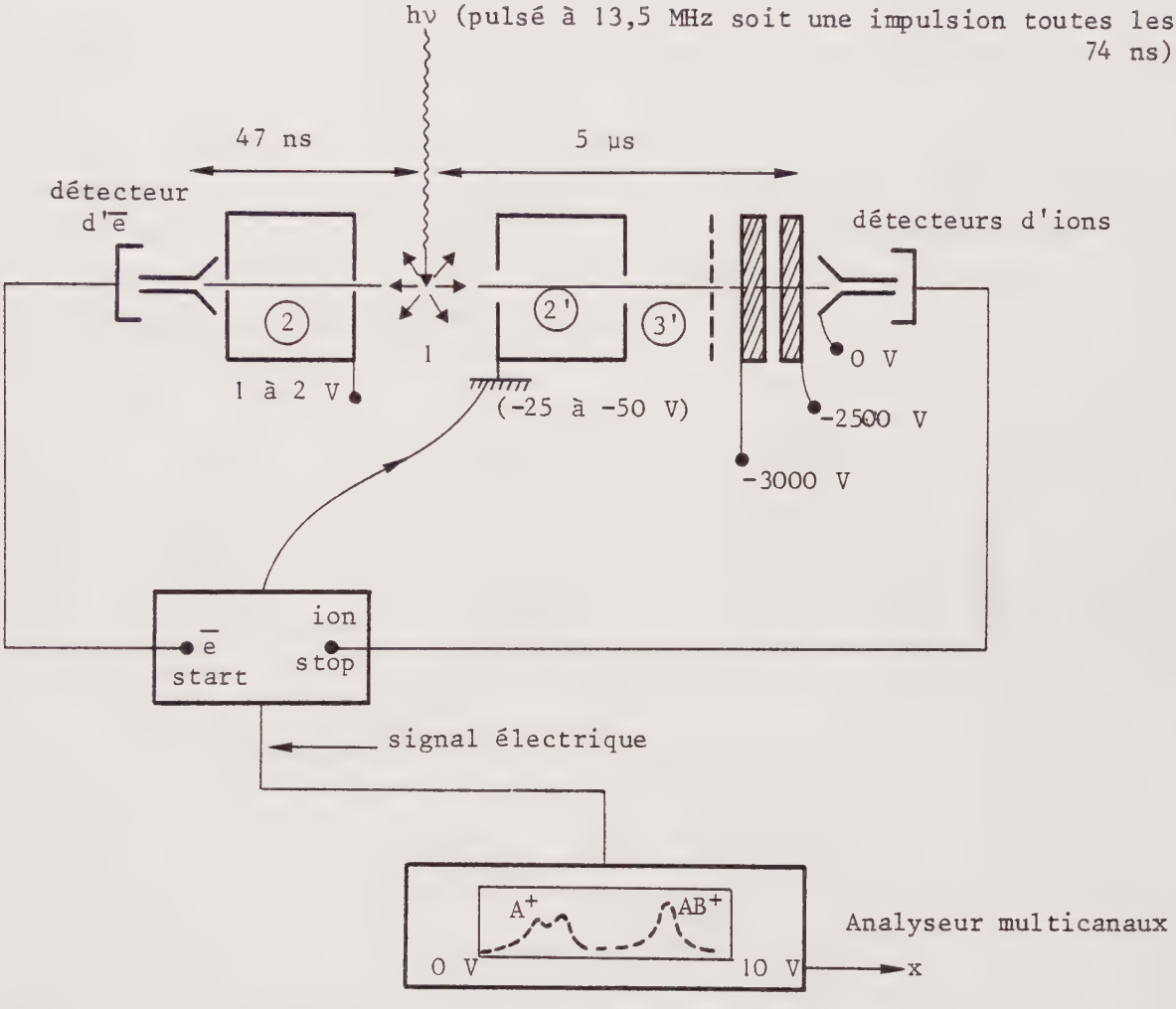
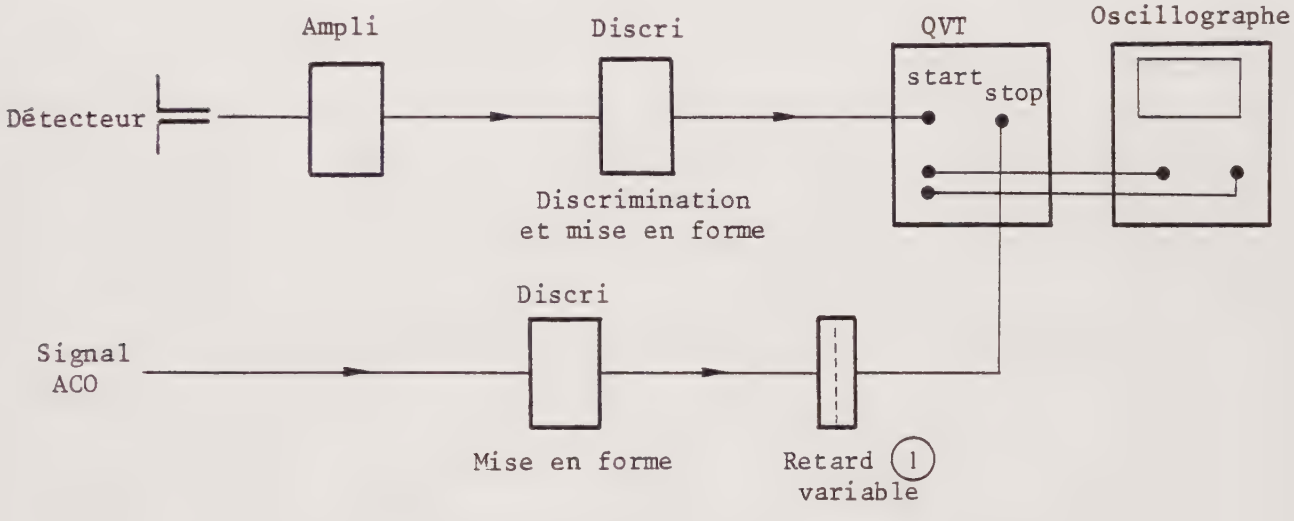


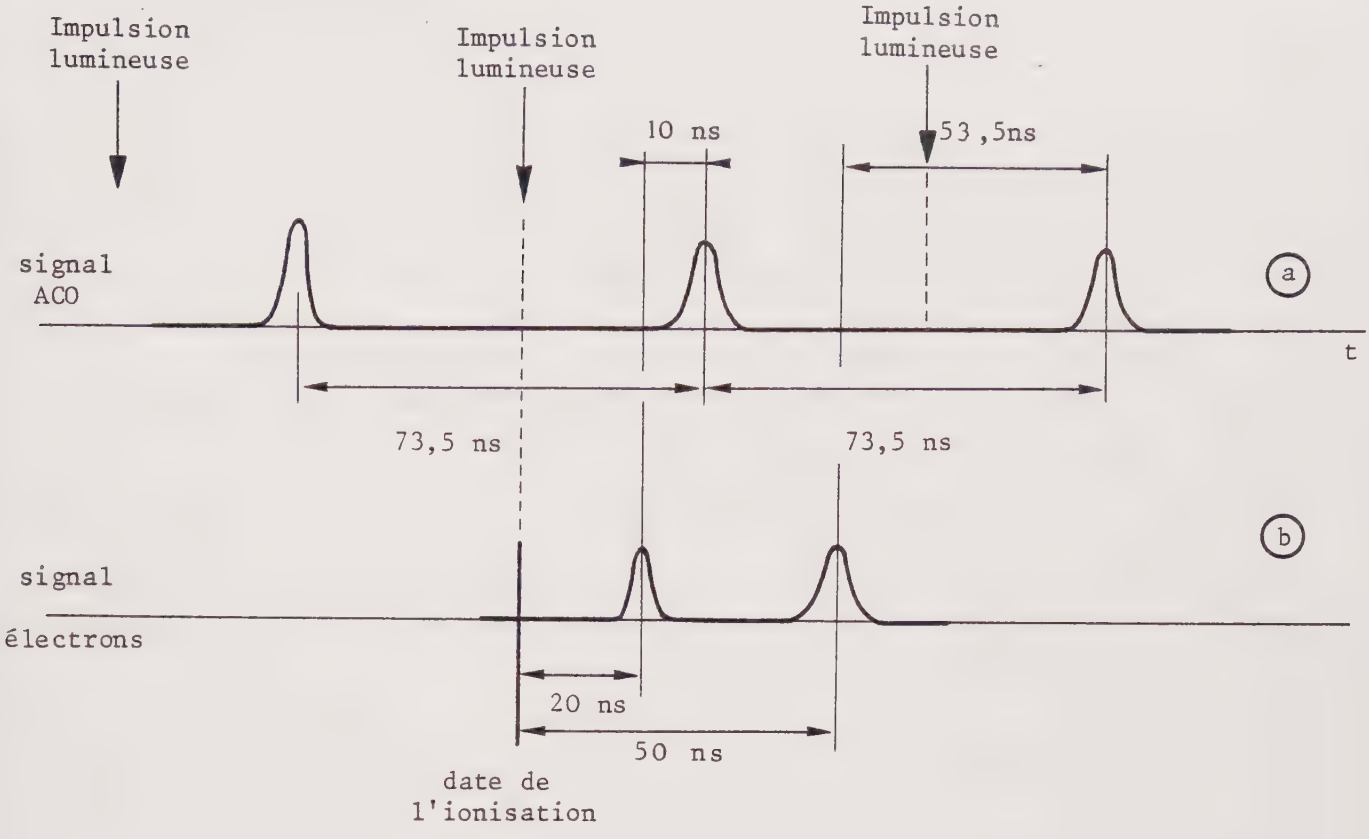
FIGURE I.1 : Principe de l'extraction

3. MESURE DES TEMPS DE VOL D'ELECTRONS

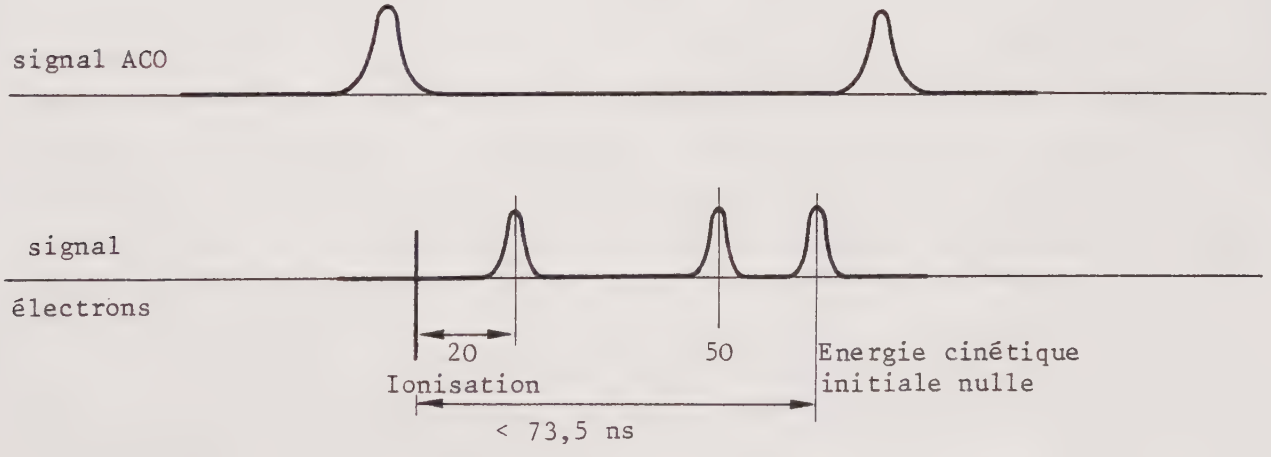
Cette mesure rendue possible par *le caractère pulsé* du rayonnement utilisé se fait en utilisant un analyseur de temps multicanaux, le signal de référence choisi étant un signal qu'on appellera signal ACO et qui a pour fréquence la fréquence des pulses de rayonnement utilisé. Le signal start est donné par l'électron, le signal stop par ACO (et non l'inverse car tout pulse n'est pas ionisant) ; ce système est valable car le temps de vol moyen d'un électron est inférieur à 73 ns, et donc il ne peut y avoir de recouvrement de pics. Le montage électronique est le suivant :



Le signal ACO, obtenu aux bornes d'une électrode placée sur le passage des électrons dans l'anneau, présente un retard de phase fixe avec les pulses de lumière. Si on considère deux valeurs d'énergie cinétique pour les électrons, les uns ayant un temps de vol de 20 ns et les autres de 50 ns, il se peut que les plus énergétiques soient stoppés par un signal ACO et les autres par le suivant ; l'illustration ci-après permet de mieux comprendre:



Le temps de vol d'un électron étant inférieur à 73 ns, on voit tout de suite l'intérêt du retard sur le signal ACO qui permet d'éviter l'ennui ci-dessus où le signal stop diffère suivant l'énergie. On ajuste le retard de manière à ce que les électrons d'énergie cinétique initiale nulle, ayant le temps de vol le plus élevé, donnent un signal start immédiatement suivi de stop.



Pour ce faire, on se place à un seuil d'ionisation bien connu d'un gaz de référence, auquel cas il y a une forte production d'électrons dits de seuil (sans énergie cinétique). Ces

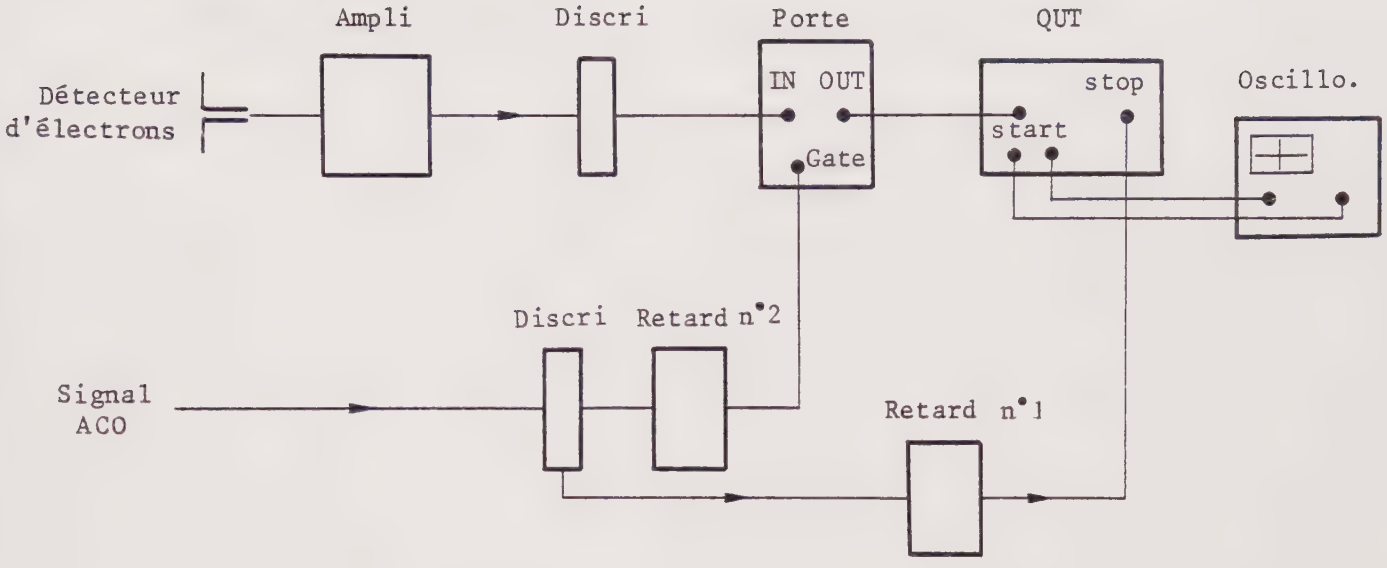
électrons de seuil donnent naissance à un pic très net sur l'écran d'observation. Ce pic bien résolu correspond aux temps de vol les plus élevés. On ajuste le retard de manière à amener ce pic sur la gauche de l'écran d'observation.

Après traitement, le spectre de temps de vol permet l'analyse de l'énergie cinétique des électrons produits au cours de l'ionisation. On reviendra sur ce traitement, mais il convient de noter ici, qu'étant donné la géométrie de la chambre d'ionisation, il va y avoir une forte discrimination angulaire pour les électrons énergétiques, alors qu'elle sera nulle pour les électrons de seuil : ceci offre un très gros avantage, car contrairement aux études faites avec sélecteurs électrostatiques, où les électrons de peu d'énergie ne peuvent être analysés, ici la *transmission au seuil* est grande et est accompagnée d'une bonne résolution comme on le verra après.

4. SELECTION DES ELECTRONS DE SEUIL - TPES (THRESHOLD PHOTOELECTRON SPECTRUM)

On vient de décrire comment à longueur d'onde d'excitation fixe, on observait la distribution en énergie cinétique des électrons. Il est aussi intéressant de connaître en fonction de la longueur d'onde, les seuils d'ionisation, ou encore de repérer l'apparition d'électrons de seuil. Avec la méthode ci-dessus, c'est tout à fait possible en ajoutant un élément électronique permettant une *sélection temporelle* de signaux. Le dispositif est schématisé ci-après.

Le rôle de la porte est de ne laisser passer un signal que dans un intervalle de temps donné, à des instants déterminés par les signaux entrant en "Gate".



La porte étant hors fonctionnement, on observe sur l'écran le spectre de temps de vol d'électrons décrit au paragraphe 3.

Si on introduit la porte, seule une partie du spectre pourra être observée : celle correspondant à la fenêtre de temps déterminéepar le signal ACO, retardée par le tiroir n° 2. En ajustant ce retard, on peut donc sélectionner des électrons par leur temps de vol.

Pratiquement, on s'intéresse aux électrons de seuil ; on choisit donc pour le réglage une longueur d'onde correspondant à un seuil d'ionisation : le spectre des temps de vol d'électrons présente donc un fort maximum correspondant au pic d'électrons de seuil, et éventuellement d'autres structures de part et d'autre. On actionne alors la porte : seule une partie du spectre continue à s'accumuler : on agit sur le retard n° 2 de manière à ce que ce soit le pic d'électrons de seuil. On dispose donc d'un moyen de sélection d'électrons de seuil. En accumulant un certain temps (20 s par exemple) à une longueur d'onde donnée, on peut chiffrer le nombre d'électrons de seuil de manière relative, l'enregistrer et passer à une longueur d'onde voisine. On obtient ainsi des spectres d'électrons de seuil.

5. ETUDE DES IONS PRODUITS - COINCIDENCES PHOTOELECTRON - PHOTOION

Etant donné la différence de masse entre un ion et un électron, le temps de vol de l'ion sera bien supérieur à celui de l'électron dans les mêmes conditions (de l'ordre de quelques dizaines de µs alors qu'il est de l'ordre de quelques dizaines de ns pour l'électron). On conçoit ainsi très bien une mesure de temps de vol de l'ion, consistant à prendre comme date d'ionisation le signal donné par l'électron (signal start), le temps de vol de l'électron étant ainsi négligé devant celui de l'ion. Mais cette simple méthode présente un inconvénient : en effet si on suppose qu'un pulse ACO a une efficacité d'ionisation variant de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{1000}$, il y a ionisation toutes les 7 à 70 µs, et on voit alors que le stop pourrait être donné par un ion formé avant celui qui est corrélé à l'électron détecté. On remédie à cela en appliquant au moment de la détection de l'électron une tension extractrice V_o (de l'ordre de 30 V) du côté des ions : on vide ainsi la chambre d'ionisation, le temps de vol d'un ion étant alors inférieure à l'intervalle séparant deux ionisations (statistiquement parlant, bien entendu, c'est-à-dire qu'on diminue considérablement les événements fortuits sans toutefois les éliminer).

Illustrons cela par des schémas temporels :

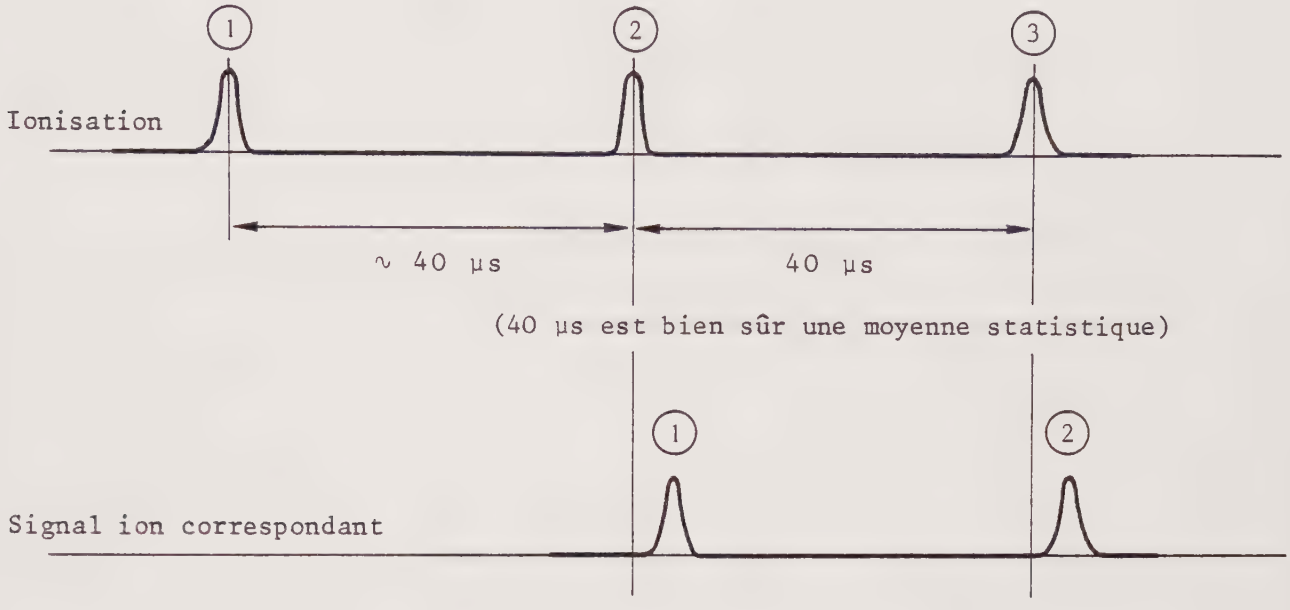
Premier cas : sans tension extractrice.

On peut alors dire qu'environ la moitié (ou du moins un pourcentage important des ions) a un temps de vol supérieur à l'intervalle d'ionisation. Ceci se traduit par le schéma ci-après.

L'électron issu de l'ionisation (1) déclenche un signal "start" qui est suivi du signal "stop" dû à l'ion (1) : on a donc un temps de vol correct.

Mais l'électron issu de l'ionisation (2) ne peut pas déclencher de start, car le convertisseur temps amplitude n'a pas encore été arrêté par un stop. C'est donc l'ionisation (3) qui déclenche

le start suivant, arrêté par l'ion (2) : le temps de vol n'est pas correct.



Deuxième cas : avec tension extractrice.

Le temps de vol de l'ion est alors de l'ordre de la µs et donc on ne rencontre plus l'inconvénient ci-dessus.

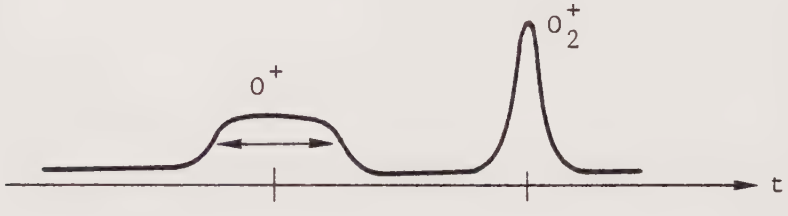
Remarque : Il faut noter cependant que la répétition des ionisations ci-dessus a été choisie suivant une moyenne statistique. En réalité, il se peut que deux ionisations se suivent à moins d'une microseconde d'intervalle et même avec tension extractrice on retrouve le premier cas : c'est un cas dit de fausse coïncidence qui fera l'objet d'une étude approfondie dans la suite. Cependant la tension extractrice permet de réduire considérablement la fréquence d'un tel phénomène.

Les temps de vol d'ions sont analysés électroniquement et répartis en canaux temporels. On enregistre les résultats sur un mini-ordinateur, après avoir visualisé sur un oscilloscope : on

obtient un spectre de temps de vol d'ions qui n'est autre qu'un spectre de masse, le temps de vol étant directement lié à celle-ci. Mais on peut pousser plus loin, en sélectionnant les électrons donnant les starts comme on l'a déjà expliqué. On sélectionne les électrons de seuil (qui ont la plus grande transmission), et donc les ions dont on enregistré le spectre sont des ions dont l'énergie initiale d'excitation est parfaitement déterminée.

De plus, l'analyse des spectre donne des renseignements sur l'énergie cinétique des ions, et donc indirectement des renseignements sur les processus suivant l'absorption d'une onde électromagnétique.

Exemple de spectre :



L'ion fragment O^+ plus léger a un temps de vol plus court. Il est produit avec une énergie cinétique en rapport avec la largeur du pic.

La forme des différents pics dépend de la distribution de l'instant de formation de l'ion par rapport à l'ionisation initiale, de sa masse, de son énergie cinétique, de sa distribution angulaire. Elle est malheureusement affectée par le problème des fausses coïncidences et par des problèmes dus à la technique expérimentale (forme de la tension extractrice, effets de pénétration...).

Il importe donc d'abord de bien définir ces problèmes et de voir comment s'en affranchir. Nous allons commencer par traiter les fausses coïncidences dans la partie II et ensuite nous verrons

quelles peuvent être les autres raisons de déformation des pics. Précisons qu'on ne garde qu'une partie du spectre des temps de vol : celle centrée autour des pics des ions fragments et des ions parents, le reste ne donnant aucun renseignement intéressant. On parlera donc de "temps de vol dans la fenêtre de temps visible sur les spectres".

Dans tout ce qui suit on considère des ions de masses différentes enregistrés en coïncidences retardées avec des électrons de "seuil".

* *
*

CHAPITRE II

TRAITEMENT DES FAUSSES COÏNCIDENCES

Comme nous l'avons déjà signalé, il apparait sur tous les spectres expérimentaux de temps de vol d'ions un pic non prévisible dans un calcul théorique simplifié (figures II.1 et II.2). Ce pic est un pic parasite attribué à des fausses coïncidences. Mais qu'est-ce qu'une fausse coïncidence ?

1. ORIGINE DES FAUSSES COINCIDENCES

Il est nécessaire avant tout d'avoir une "image temporelle" des événements expérimentaux. Nous détectons environ 10 000 ions par seconde ; mais avec une efficacité des détecteurs à galettes de 10 %, cela signifie qu'un ion est formé toutes les 10 µs en moyenne. Or le temps de vol moyen d'un ion, sans la tension extractrice supplémentaire, est aussi de l'ordre de 10 µs (il est de l'ordre de 1 µs avec la tension supplémentaire). Il est donc possible qu'à l'instant d'une ionisation, la chambre de vol contienne d'autres ions formés antérieurement.

Avant de poursuivre, nous allons distinguer deux cas : le premier dans lequel le "start" est "vrai", c'est-à-dire effectivement déclenché par un électron de "seuil", le second dans lequel le "start" est "faux", c'est-à-dire dû à des causes diverses (parasites électroniques, électrons chauds c'est-à-dire des électrons qui ont de l'énergie cinétique mais qui n'ont pas été discriminés, cause systématique indéterminée).

a) CAS D'UN "VRAI START"

Considérons un ion I_o formé avec un électron de seuil. Diverses situations sont possibles :

- Un ion I formé avant l'ion I_o est encore dans la chambre de vol au moment du start, arrive au détecteur avant l'ion I_o et

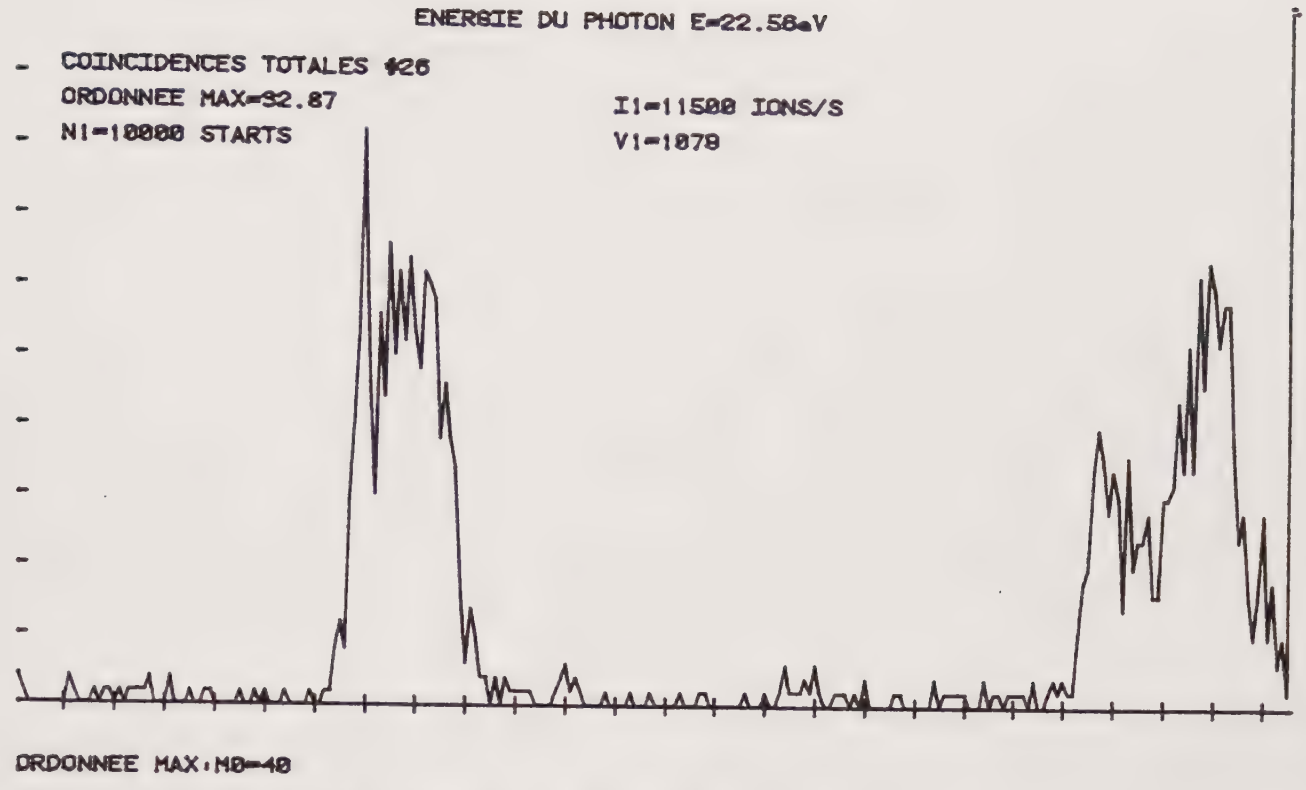


Fig.II,1:SPECTRE EXPERIMENTAL BRUT POUR C^+ ET CO^+

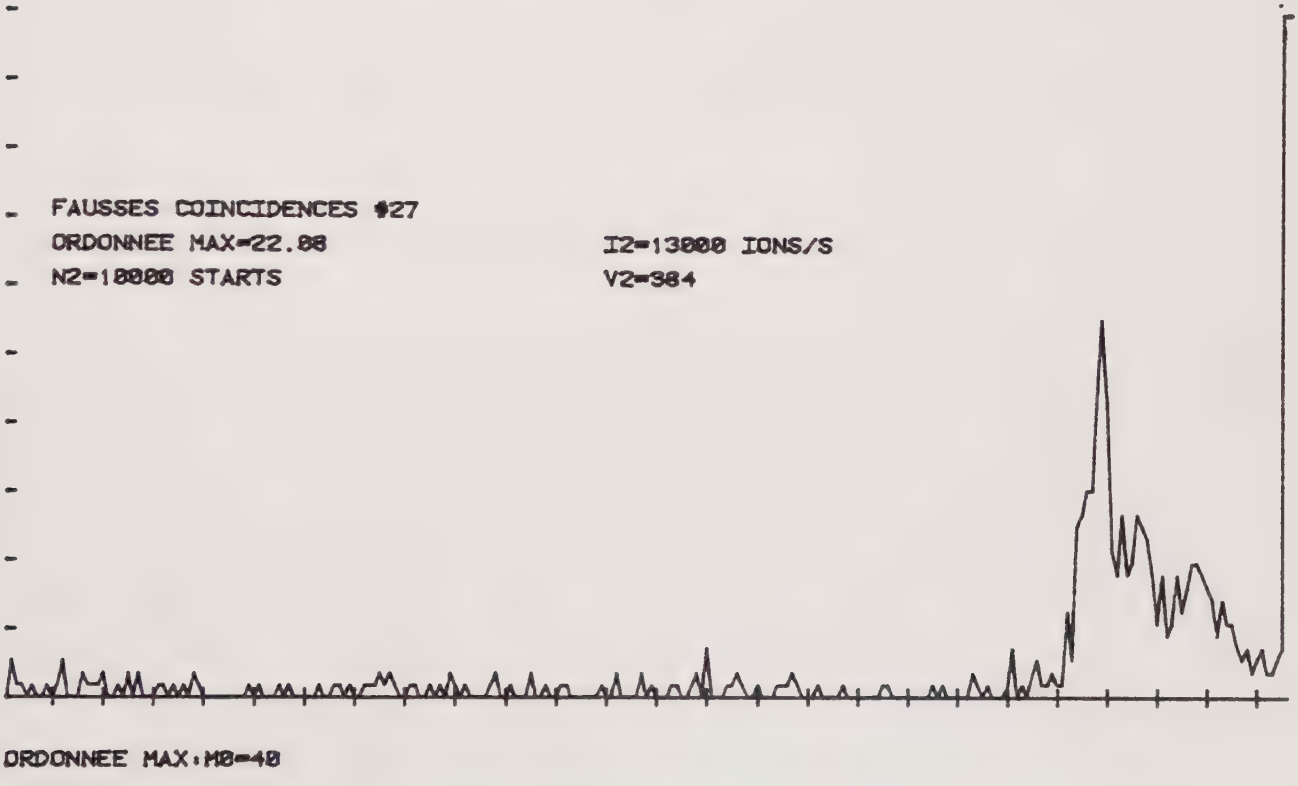


Fig.II,2:SPECTRE EXPERIMENTAL DE FAUSSES COINCIDENCES

est effectivement détecté. La probabilité d'un tel événement peut s'écrire $\beta.\chi$ où χ est le facteur de détection des galettes et β la probabilité de présence dans la chambre de vol au moment d'un start d'un ion I arrivant avant I_o. Cet événement est une fausse coïncidence.

- L'ion arrive au détecteur et est effectivement détecté : c'est une vraie coïncidence. Il se peut qu'un ion I soit arrivé avant lui, mais n'ait pas été détecté. La probabilité d'une vraie coïncidence est donc : $(1 - \beta)\chi + \beta(1 - \chi)\chi = \chi(1 - \beta\chi) \simeq \chi$. Si les termes du deuxième ordre sont négligeables, tout se passe comme s'il n'y avait pas d'ions susceptibles d'arriver avant. C'est le cas ici puisque χ est environ égal à 0,1.

- L'ion I_o n'est pas détecté, mais un ion qui arrive peu de temps après lui de manière à être encore dans la fenêtre de temps visible sur les spectres est détecté. La probabilité d'un tel événement s'écrit : $(1 - \chi)\gamma\chi$ où γ est la probabilité par signal start d'avoir de tels ions. Ces ions peuvent être soit des ions formés avant le start qui ne subissent que peu ou pas l'influence de la tension extractrice supplémentaire et qui arrivent après I_o, soit des ions formés après. Ce sont des fausses coïncidences.

b) CAS D'UN "FAUX START"

Ce "faux start" est aléatoire (soit non corrélé à l'ionisation, soit corrélé de manière variable dans le cas des électrons chauds) et déclenche l'extraction des ions. Toutes les coïncidences enregistrées sont des fausses coïncidences et le spectre de temps de vol est représentatif de la distribution des ions dans l'appareil à l'instant du start. Les temps de vol enregistrés ne sont pas de véritables temps de vol. On parlera de pseudo temps de vol : c'est le temps qui s'écoule entre le start et l'arrivée de l'ion au détecteur. La probabilité d'un tel événement est $\delta\chi$, si δ est la probabilité d'avoir des ions dans la chambre de vol à l'instant du start ou des ions formés après le start et dont le pseudo temps de vol est dans la fenêtre de temps visible sur les spectres.

Remarques :

- Dans le cas (a), contrairement au cas (b), l'ion I qui arrive après l'ion I_o ne peut être détecté que si l'ion I_o ne l'est pas. La contribution des ions, qui ont un pseudo temps de vol supérieur à T_o, temps de vol de l'ion I_o, est donc moins importante dans le cas (a) que dans le cas (b).

- Dans les deux cas, on néglige de manière implicite les termes en β^2, γ^2 ou δ^2, c'est-à-dire, dans le cas de β^2 par exemple, la possibilité d'avoir deux ions I qui arrivent avant I_o : il faudrait alors aussi envisager la compétition entre ces deux ions. L'approximation est valable tant que la durée entre deux ionisations est comparable au temps de vol d'un ion : il y a alors en moyenne un ion dans l'appareil à un instant donné et les paramètres β, γ, δ sont inférieurs à un. Si le taux d'ionisation augmente trop, l'approximation n'est plus valable et le traitement se complique.

Les cas (a) et (b) se produisent-ils tous deux en réalité ? Quelles sont les conséquences de la deuxième remarque ? Pour répondre à ces questions, on provoque expérimentalement des fausses coïncidences du type (b), on observe un spectre purement artificiel et on essaie alors de voir comment la correction du spectre réel peut se faire.

2. FAUSSES COINCIDENCES EXPERIMENTALES : PREMIER TRAITEMENT

Pour obtenir expérimentalement des fausses coïncidences du type (b), on utilise un générateur d'impulsions à fréquence variable. Ce générateur engendre des signaux "start" qui déclenchent la tension extractrice des ions. Ces "starts" ne sont pas aléatoires au sens strict du mot puisqu'ils se répètent de manière périodique, mais ils le sont vis à vis des ionisations possibles, et

c'est ce qui est important ; en effet la fréquence du générateur est choisie pour être pratiquement incommensurable à la fréquence ACO. Le spectre de temps de vol obtenu est donc représentatif de la distribution des ions dans la chambre de vol à un instant quelconque (figure II.2).

Un premier traitement, grossier puisqu'il suppose que les vraies et les fausses coïncidences sont indépendantes, consiste à soustraire ce spectre du spectre total après avoir normalisé au même nombre de "starts". Les résultats ainsi obtenus sont de qualité très fluctuante d'un spectre à l'autre. On risque ainsi de perdre ou de déformer les informations contenues dans le spectre total. Il est donc nécessaire d'affiner le traitement, en tenant compte du fait que les vraies et les fausses coïncidences ne sont pas indépendantes.

L'étude se fait en deux étapes :

- d'abord, comment corriger le spectre total en utilisant le spectre expérimental ? La réponse à cette question permetrra de bien cerner la nature des fausses coïncidences.

- ensuite, comment se dispenser du spectre expérimental de fausses coïncidences ?

3. DEUXIEME TRAITEMENT : CORRECTION PLUS FINE AVEC LE SPECTRE EXPERIMENTAL

Après normalisation éventuelle au même nombre d'ions N_I, on dispose de deux spectres expérimentaux sur lesquels les temps de vol sont répartis en 256 canaux et pour lesquels on adopte les notations suivantes :

* Spectre total ① (figure II.1) :

N_1 est le nombre total de starts

$c_1(i)$ est le nombre de coïncidences dans le canal i

$C_1 = \sum_{i=1}^{256} c_1(i)$ est le nombre total de coïncidences

$p_1(i) = \frac{c_1(i)}{N_1}$ est la probabilité d'avoir une coïncidence dans le canal i quand il y a un start

* Spectre de fausses coïncidences ② (figure II.2) :

N_2 est le nombre total de starts

$c_2(i)$ est le nombre de coïncidences dans le canal i

$C_2 = \sum_{i=1}^{256} c_2(i)$ est le nombre total de coïncidences

$p_2(i) = \frac{c_2(i)}{N_2}$ est la probabilité d'avoir une coïncidence dans le canal i lorsqu'il y a un start

Ce qu'on veut obtenir, c'est le spectre réel ③ pour lequel on adopte le même genre de notations que pour les spectres ① et ②. Dans l'étude qui suit, on ne considère que des fausses coïncidences qui ont lieu avec des vrais starts. Il faudra ensuite s'assurer que cette limitation est valable.

a) Si les vraies et les fausses coïncidences étaient indépendantes :

On aurait alors simplement pour tout i : $p_1(i) = p_3(i) + p_2(i)$.

On a déjà dit que ce traitement grossier n'est pas satisfaisant. Pour mieux comprendre comment l'affiner, il est commode de raisonner sur des spectres très simplifiés, avec des valeurs numé-

riques choisies de même ordre de grandeur que celles observées expérimentalement. Ces spectres sont ceux de la figure II.3.

Dans l'hypothèse d'événements indépendants, on aurait 15 coïncidences pour 100 starts. Mais la concurrence est possible avec une probabilité non négligeable devant les autres :

$$\frac{10}{100} \times \frac{5}{100} = \frac{5}{1000}$$

b) Les vraies et les fausses coïncidences ne sont pas indépendantes

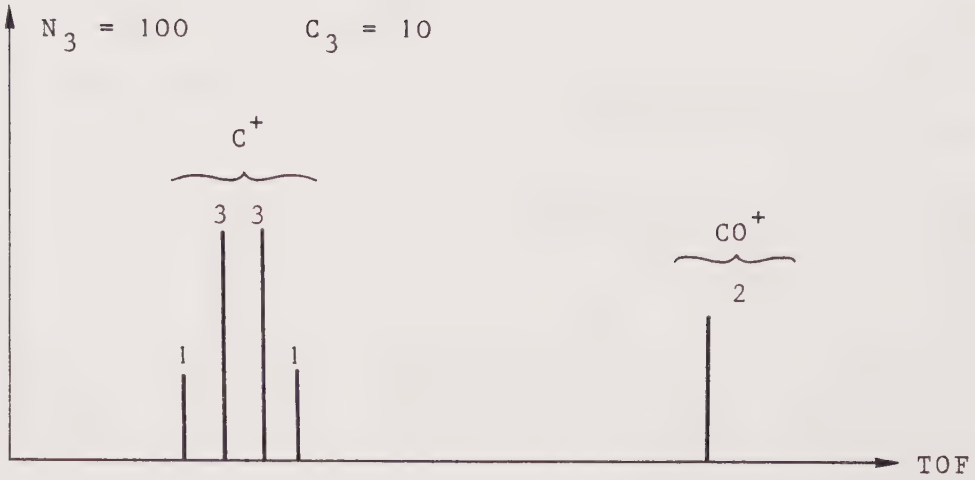
Reprenons l'exemple numérique précédent : sur 1000 événements, 5 événements sont sujets à concurrence, 45 sont des fausses coïncidences et 95 des vraies.

Que se passe-t-il dans le cas de la concurrence ? C'est le premier arrivé au détecteur qui donne le signal "stop" (on ne tient pas compte ici du facteur de détection des galettes car il est déjà compris dans les probabilités p_2 et p_3). Le spectre expérimental de fausses coïncidences montre que le maximum du pic parasite se situe avant le pic de l'ion parent. Un calcul théorique, dont le principe est exposé en annexe, le vérifie : les fausses coïncidences sont dues essentiellement à des ions non dissociés formés avec des électrons énergétiques, car le rapport ions fragments formés sur ions parents formés reste faible. Par contre on détecte en coïncidence beaucoup plus de fragments, donc c'est souvent la vraie coïncidence qui l'emporte quand il y a concurrence.

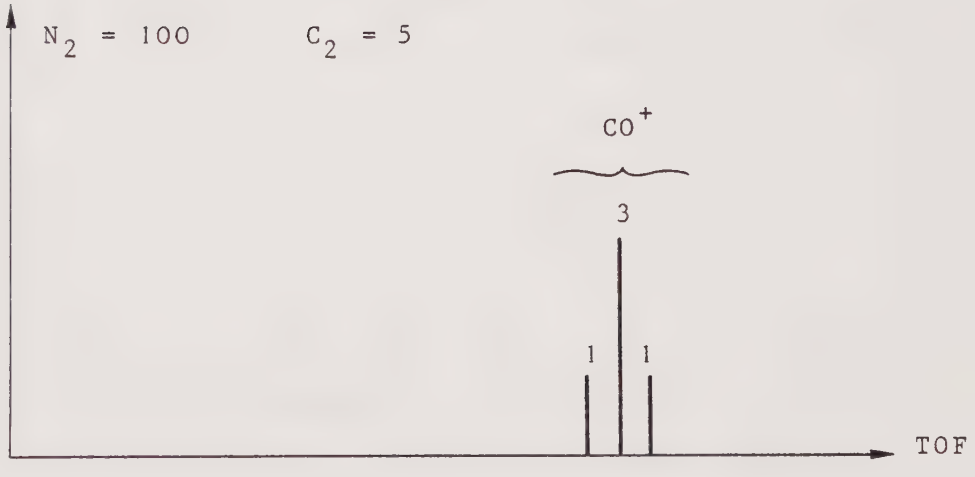
En première approximation, supposons que le pic de fausses coïncidences soit tout à fait distinct du pic de l'ion parent CO^+. Dans l'exemple choisi on a :

$$C^+/CO^+ = 4$$

donc les 5 événements à concurrence se décomposent en :



Spectre (3') : vraies coïncidences seulement



Spectre (2') = fausses coïncidences seulement

FIGURE II.3 : Spectres simplifiés illustrant traitement des fausses coïncidences

$$\begin{cases} \frac{4}{5} \times 5 = 4 & \text{vraies coïncidences } (C^+) \\ \frac{1}{5} \times 5 = 1 & \text{fausse coïncidence } (CO^+) \end{cases}$$

Pour 1000 starts on a donc : $\begin{cases} 99 \text{ vraies coïncidences} \\ 46 \text{ fausses coïncidences} \end{cases}$

soit un rapport de vraies coïncidences sur le nombre total de coïncidences de : $\frac{99}{145} \simeq 0{,}68$.

Dans le traitement grossier fait en (a), ce rapport est de : $\frac{100}{150} \simeq 0{,}66$. On y sous-estime le nombre de vraies coïncidences. Le traitement fait ici suppose qu'il n'y a que des vrais starts. Vérifions, si dans cette hypothèse, les corrections sont bonnes.

Il faut maintenant faire la démarche inverse : on connaît les spectres (1) et (2) et il faut retrouver (3). Le seul problème est l'évaluation du rapport réel ions fragments sur ions parents (noté R et égal dans l'exemple simple choisi à C^+/CO^+). On procède par itération, la valeur de départ est donnée par la soustraction grossière dont on a déjà parlée.

On pose : $P_1 = \frac{C_1}{N_1}$, $P_2 = \frac{C_2}{N_2}$ et on cherche P_3.

Le raisonnement fait sur les spectres simplifiés s'écrit :

$$P_1 = \underbrace{P_3 - P_2P_3 + P_2P_3 \frac{R}{1+R}}_{\text{vraies coïncidences}} + \underbrace{P_2 - P_2P_3 + P_2P_3 \frac{1}{1+R}}_{\text{fausses coïncidences}} \quad (1)$$

ou $P_1 = P_2 + P_3 - P_2P_3$ (2) ou $\boxed{P_3 = \frac{P_1 - P_2}{1 - P_2}}$

L'expression (2) n'a rien de surprenant ; par contre, l'expression (1) met en évidence la correction à faire dans chaque canal ; il suffit de distinguer trois zones :

* celle des temps de vol des ions fragments pour laquelle :

$$p_1(i) = p_3(i)$$

* celle des temps de vol de fausses coïncidences pour laquelle :

$$p_1(i) = p_2(i)\left[1 - P_3 \frac{1}{R+1}\right]$$

car elles n'ont pas lieu quand il y a aussi une vraie coïncidence avec un fragment.

* celle des temps de vol des ions parents pour laquelle :

$$p_1(i) = p_3(i)\left[1 - P_2\right]$$

car elles n'ont pas lieu quand il y a aussi une fausse coïncidence.

Le programme de calcul basé sur ce principe est donné en annexe A.II.1. Les résultats obtenus sont assez bons, mais pas excellents, car l'approximation faite sur l'existence de trois zones distinctes est grossière : le pic de fausses coïncidences et le pic de l'ion parent présentent un recouvrement important. On évalue donc mal la hauteur du pic des ions parents, et il est nécessaire d'affiner l'approximation faite sur les temps d'arrivée en procédant canal par canal.

4. TROISIEME TRAITEMENT : CORRECTION CANAL PAR CANAL

Supposons qu'une vraie coïncidence arriverait au canal i si elle était seule. La probabilité pour qu'une fausse coïncidence soit un événement simultané est :

$$P_2 p_3(i)$$

Dans quel canal recueille-t-on alors un signal ? Trois cas sont à envisager :

- la fausse coïncidence arriverait après le canal i : on observe donc une *vraie coïncidence dans le canal i* avec la probabilité : $p_3(i) \times \sum_{i+1}^{256} p_2(j)$

- elles arriveraient toutes deux au canal i : on observe donc une *vraie coïncidence dans le canal i* et une *fausse coïncidence dans le canal i* avec la même probabilité : $\frac{1}{2}\, p_2(i)p_3(i)$

- la fausse coïncidence arriverait avant le canal i : on observe donc une fausse coïncidence dans un canal k avec la probabilité : $p_3(i) \times \sum_{1}^{i-1} p_2(i)$.

En résumé, dans le cas de la concurrence avec une vraie coïncidence devant arriver au canal i, on observera :

$$\begin{cases} p_1(i) = \underbrace{p_3(i) \sum_{i+1}^{255} p_2(j) + \frac{1}{2}\, p_3(i)p_2(i)}_{\text{vraie}} + \underbrace{\frac{1}{2}\, p_3(i)p_2(i)}_{\text{fausse}} \\ p_1(k) = \underbrace{p_3(i)p_2(k)}_{\text{fausse}} \quad \text{pour tout} \quad k < i \end{cases}$$

Les probabilités d'avoir un signal dans chaque canal s'écrivent donc, en tenant compte du cas où il n'y a pas concurrence :

$$p_1(1) = p_3(1) - P_2p_3(1) + p_2(1) - P_3p_2(1) + p_3(1) \sum_{2}^{256} p_2(j) + p_3(1)p_2(1) + p_2(1) \sum_{2}^{256} p_3(k)$$

$$\vdots$$

$$p_1(i) = p_3(i) - P_2p_3(i) + p_2(i) - P_3p_2(i) + p_3(i) \sum_{i+1}^{256} p_2(j) + p_3(i)p_2(i) + p_2(i) \sum_{i+1}^{256} p_3(k)$$

$$\vdots$$

$$p_1(256) = p_3(256) - P_2p_3(256) + p_2(256) - P_3p_2(256) + p_2(256)p_3(256)$$

Ou encore pour le canal i :

$$p_3(i) = \frac{p_1(i) - p_2(i)\left[1 - P_3 + \sum_{i+1}^{256} p_3(k)\right]}{1 - P_2 + \sum_{i}^{256} p_2(j)}$$

avec $P_3 = \frac{P_1 - P_2}{1 - P_2}$.

Le terme $\sum_{i+1}^{256} p_3(k)$ ne pose pas de véritable problème : on calcule d'abord $p_3(256)$, puis $p_3(255)$ et ainsi de suite.

Les résultats obtenus (programme en Annexe A.II.2) sont satisfaisants. Ils sont illustrés par les figures II.4 et II.5.

On peut donc estimer avoir une bonne compréhension du phénomène des fausses coïncidences ; il est inutile de tenir compte d'éventuels "faux starts".

Il est possible maintenant de simuler théoriquement les fausses coïncidences afin d'éviter de prendre des spectres expérimentaux.

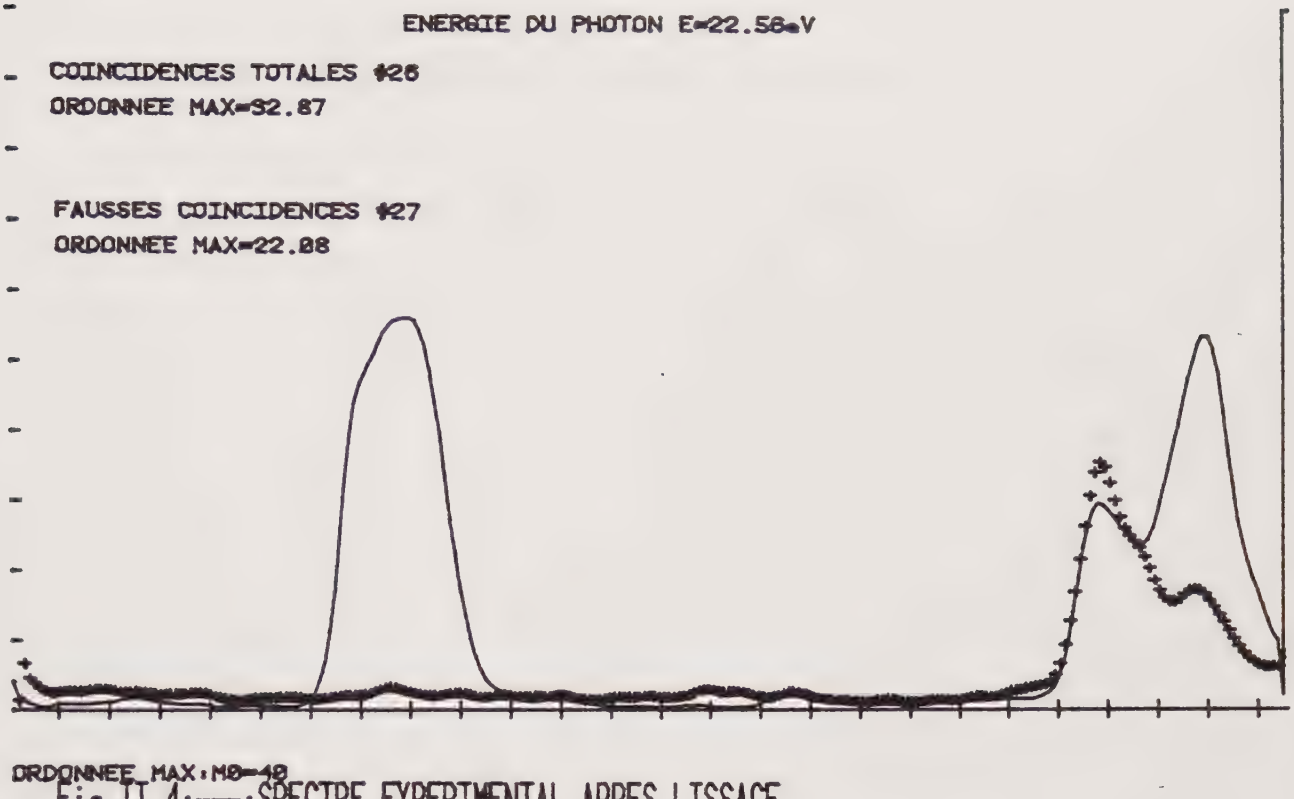


Fig.II,4:——:SPECTRE EXPERIMENTAL APRES LISSAGE

+++:SPECTRE EXPERIMENTAL DE FAUSSES COINCIDENCES APRES LISSAGE

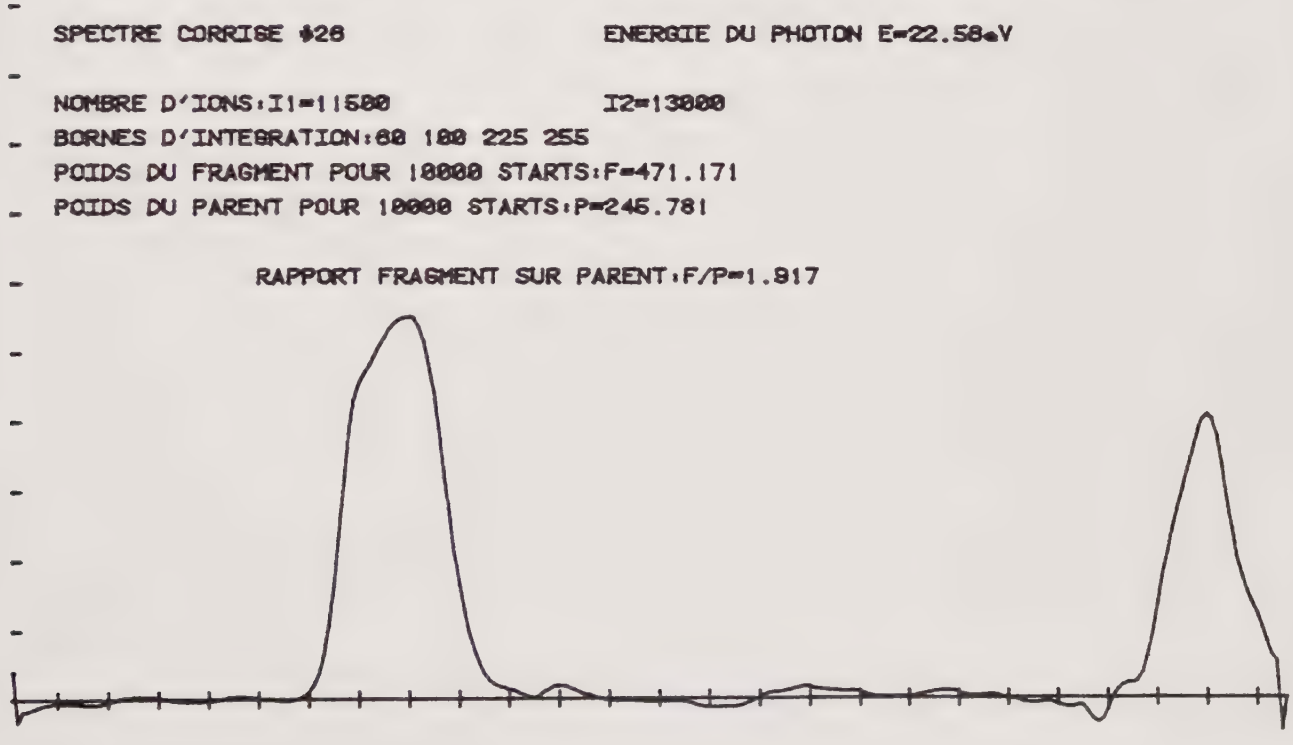


Fig.II,5:SPECTRE EXPERIMENTAL APRES CORRECTION CANAL PAR CANAL

5. SIMULATION THEORIQUE DES FAUSSES COINCIDENCES

Au lieu de considérer un start aléatoire (cas de l'expérience de simulation), il revient au même de former des ions aléatoirement par rapport à un start. C'est ce que l'on fait par une méthode de Monte-Carlo : on tire au hasard la date de formation d'un ion, ainsi que ses caractéristiques (masse, angle d'éjection), dans un intervalle $[-T_1, T_2]$. T_1 serait le temps de vol maximum de cet ion s'il ne subissait pas la tension extractrice supplémentaire, T_2 est le temps de vol maximum visible sur les spectres centrés sur les pics des ions fragments et des ions parents. On calcule le temps de vol de cet ion et on recommence un grand nombre de fois. Pour faire ce calcul, il est nécessaire de distinguer plusieurs cas : celui où il est encore dans la chambre d'ionisation au moment du start, celui où il est dans la chambre de vol, celui où il est au voisinage des galettes détectrices et celui où il est formé après le start.

Le programme utilisé et les formules de calcul du temps de vol sont présentés en annexe II.3. Les spectres obtenus ont une forme comparable aux spectres expérimentaux mais n'ont en général ni la même largeur, ni la même position. Il est alors nécessaire de vérifier que cet écart n'est pas dû à de mauvaises valeurs des paramètres (en particulier la valeur du potentiel d'extraction V_o n'est connue qu'approximativement). Une telle vérification est faite au chapitre III dans un cadre plus général que celui des fausses coïncidences. L'étude théorique de ces dernières n'a donc été terminée que par la suite. Nous exposerons cependant la fin de cette étude dans ce qui suit par souci de clarté. Nous nous plaçons d'abord dans l'hypothèse simple d'un champ extracteur uniforme et dirigé suivant Oz, avant d'étudier la perturbation due à l'aiguille d'introduction des gaz (voir chapitre III).

a) Hypothèse du champ extracteur uniforme

Une étude, analogue à celle faite dans le cas de l'oxygène au chapitre III, montre que si l'on veut reproduire par le calcul les spectres expérimentaux obtenus sur le monoxyde de carbone on se heurte à une contradiction : soit on reproduit bien la largeur du pic du fragment en prenant une tension extractrice U_o de 41,5 V mais alors l'écart entre les pics de l'ion fragment et de l'ion parent est trop grand, soit on reproduit bien cet écart en prenant une tension U_o de 48 V mais le pic de l'ion fragment est trop étroit.

Un calcul des fausses coïncidences fait avec ces deux valeurs de tension extractrice ne donne pas de résultats satisfaisants. Avec 41,5 V, non seulement le pic de fausses coïncidences est mal placé par rapport au pic de l'ion parent, mais sa largeur est trop faible. Avec 48 V la position est meilleure mais la largeur ne convient pas du tout. Le spectre expérimental et les spectres calculés avec les valeurs précédentes sont représentés figure II.6.

L'hypothèse du champ uniforme ne permet pas plus ici que dans le cas des vraies coïncidences de comprendre la forme des spectres : nous allons donc étudier l'influence du potentiel de l'aiguille d'introduction des gaz.

b) Perturbation due à l'aiguille d'introduction des gaz

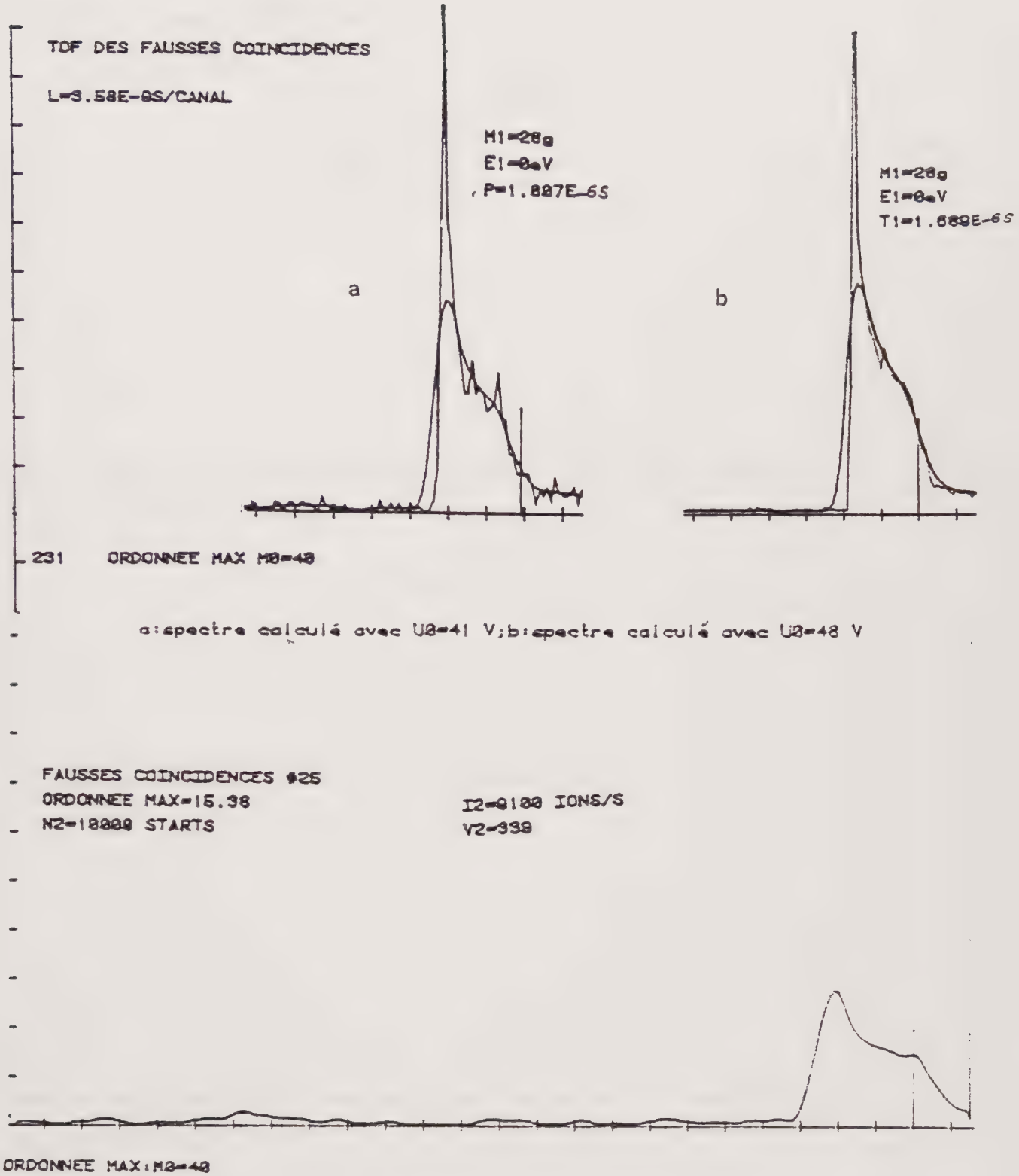
Le calcul, basé sur le même principe que le précédent, est effectué sur UNIVAC 1110 pour des raisons de rapidité (listing en annexe II.4). Il est fait avec la valeur de V_o et la position de l'aiguille trouvées par la méthode exposée au chapitre III. Le spectre calculé est comparé au spectre expérimental sur la figure III.7. La largeur calculée est en bon accord avec la largeur expérimentale, mais la position par rapport au pic de l'ion parent n'est pas la bonne.

Aucune explication valable n'a été trouvée pour l'instant mais celà ne nous empêche pas d'utiliser les spectres ainsi calculés pour la correction des spectres de coïncidences.

Pour terminer l'étude il faut normaliser le spectre calculé, c'est-à-dire évaluer la probabilité de coïncidences par start, pour se dispenser d'enregistrer des spectres de fausses coïncidences. L'étude des résultats expérimentaux sur le monoxyde de carbone montre que cette probabilité est fonction linéaire du nombre d'ions détectés par seconde, pourvu que ce nombre ne devienne pas trop grand (voir la deuxième remarque du paragraphe II.1). Pour une production de N ions par seconde cette probabilité est $P_2 = (3,6 \pm 0,2).10^{-6}$ N pour N inférieur à 10^4 s^{-1}. Au-delà on utilisera l'expression
$P_2 = 1 - \exp\{-(3,6 \pm 0,2).10^{-6} N\}$.

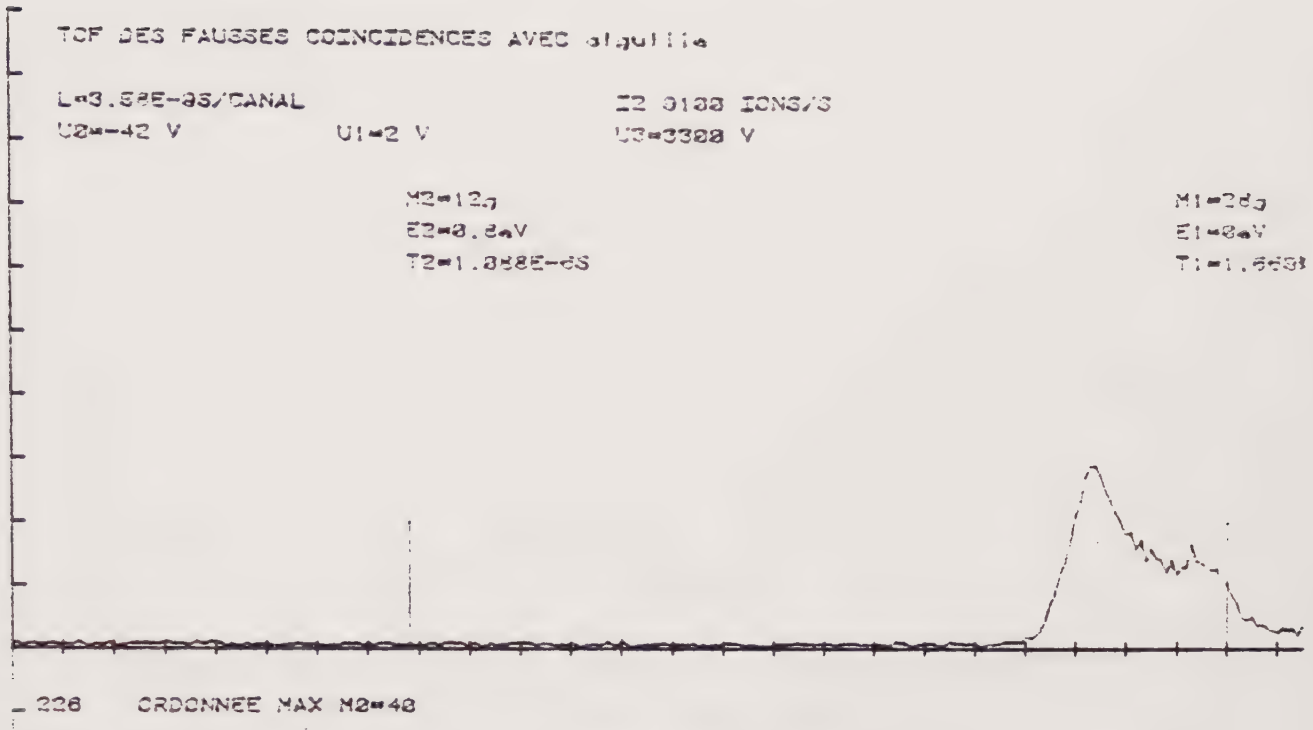
Cette expression, établie ci-dessus dans le cas des expériences faites sur le monoxyde de carbone, est légèrement différente dans le cas de celles faites sur l'oxygène ; on trouve alors : $P_2 = 1 - \exp\{-(4,0 \pm 0,2).10^{-6} N\}$ car les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes, notamment les valeurs des tensions appliquées aux galettes détectrices.

En conclusion l'enregistrement d'un seul spectre de fausses coïncidences permet, après avoir établi l'expression de P_2, de corriger tous les spectres de coïncidences et sa comparaison au spectre calculé confirme l'origine des fausses coïncidences.



Spectre expérimental de fausses coincidences

Fig.II.6:CALCUL DES FAUSSES COINCIDENCES AVEC CHAMP UNIFORME



Spectre de fausses coincidences calculé avec la perturbation de l'aiguille

Spectre expérimental de fausses coincidences

Fig.II.7:CALCUL DES FAUSSES COINCIDENCES AVEC L'AIGUILLE

C H A P I T R E III

ANALYSE DES SPECTRES DE TEMPS DE VOL PAR COMPARAISON A DES SPECTRES SIMULES PAR ORDINATEUR

1. CALCUL DU TEMPS DE VOL DANS LE CAS SIMPLE DE L'ELECTRON. FOCALISATION D'ESPACE

Au premier abord le calcul du temps de vol est le même pour les électrons et pour les ions, aux valeurs des paramètres près (masse, énergie, valeur du champ extracteur). En fait il est plus complexe pour l'ion pour différentes raisons : des raisons expérimentales (mode d'extraction, fausses coïncidences) et des raisons théoriques (durée de vie de l'ion parent). Nous nous intéressons donc d'abord à l'électron, avant de faire une étude plus fine pour l'ion.

Les différentes notations utilisées sont précisées sur le schéma simplifié (figure III.1). On ne tient pas compte de la région voisine des détecteurs dans ce premier calcul car la durée de séjour de l'électron y est courte. Le champ électrique extracteur est dirigé suivant l'axe de détection Oz ; seule la composante v_o suivant Oz de la vitesse initiale est utile dans le calcul du temps de vol, les autres composantes n'intervenant que dans l'étude de la discrimination angulaire.

Le faisceau de lumière a une certaine largeur et les électrons ne sont donc pas tous produits exactement en O. Il importe pourtant qu'ils aient le même temps de vol quel que soit le point où ils sont formés. On considère donc des électrons formés à la distance variable s de la première grille. Appelons v la composante de la vitesse suivant Oz et v_1 et v_2 sa valeur aux passages des deux diaphragmes. Les lois de la dynamique classique et de la conservation de l'énergie cinétique permettent d'écrire :

* dans la première région :
$$\begin{cases} v = \dfrac{qU_1}{2mS}t + v_o \\ \dfrac{1}{2}mv_1^2 - \dfrac{1}{2}mv_o^2 = \dfrac{qU_1}{2S}\,s \end{cases}$$

* dans la deuxième region : $v_2 = v_1$

Les temps t_1 et t_2 mis à parcourir ces deux régions sont donc :

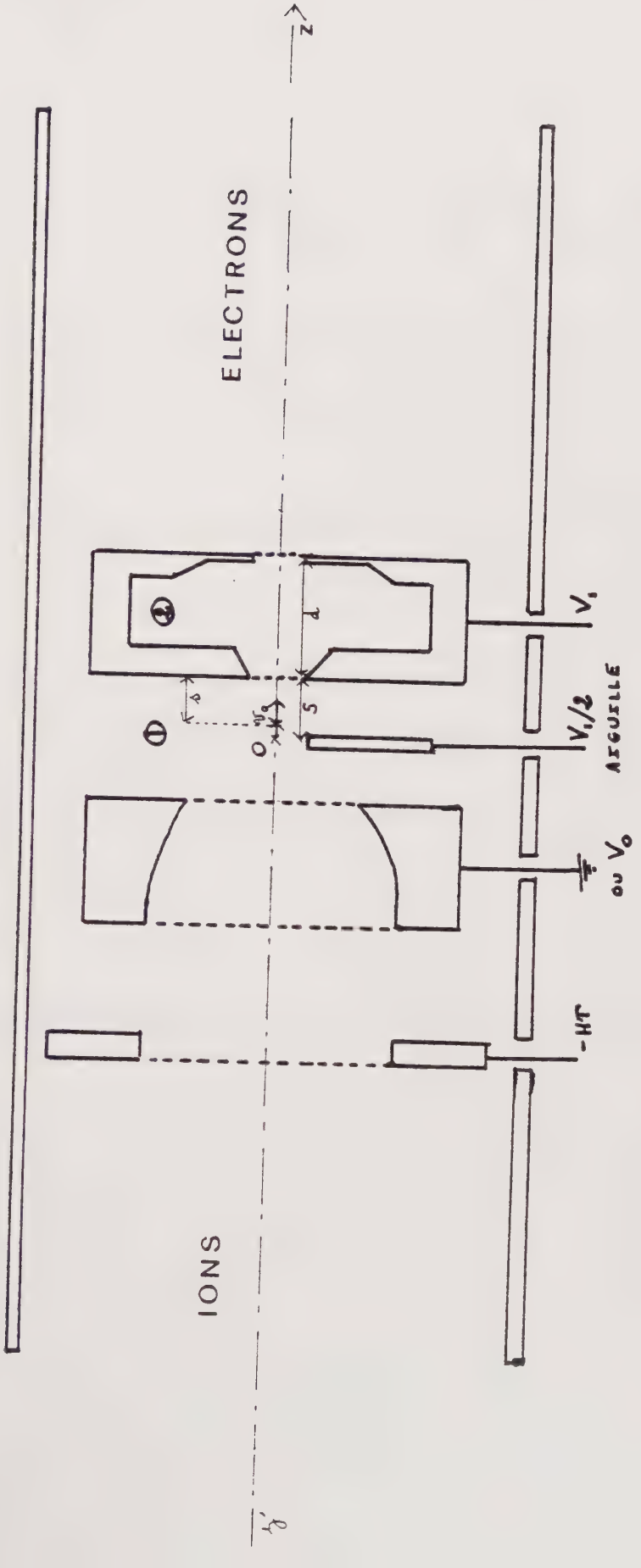


Fig III.1: CHAMBRES D'EXTRACTION

$$t_1 = \frac{v_1 - v_o}{\frac{qU_1}{2mS}} = \frac{2s}{v_1 + v_o} \quad \text{et} \quad t_2 = \frac{d}{v_1}$$

L'expression du temps de vol est donc :

$$T(s,v_o) = \frac{2s}{v_o + \sqrt{v_o^2 + \frac{qU_1}{mS}s}} + \frac{d}{\sqrt{v_o^2 + \frac{qU_1}{mS}s}}$$

Il est intéressant d'avoir une bonne focalisation pour les électrons de seuil puisque ce sont eux qu'on sélectionne dans les coïncidences. La condition de focalisation s'écrit :

$$\left(\frac{\partial T(s,v_o)}{\partial s}\right)_{s=0} = 0$$

La variation du temps de vol des électrons de seuil produits au voisinage du point source est ainsi lente.

La résolution de cette équation au point S donne : $\boxed{d = 2S}$

Cette condition, dite de WILEY, Mac LAREN[1], est réalisée dans le dispositif de mesure de temps de vol utilisé. Nous ne considérons à présent le temps de vol que comme une fonction de la vitesse initiale ; on note : $T(v_o)$.

2. ROLE DE LA DISCRIMINATION ANGULAIRE DU COTE DES ELECTRONS

Suivant les règles de distribution angulaire un électron d'énergie cinétique E donnée peut être émis dans des directions différentes. La composante de la vitesse de l'électron suivant l'axe de détection Oz varie de $- V_o$ à $+ V_o$ si V_o est la norme de la vitesse correspondant à l'énergie E $\left(V_o = \sqrt{\frac{2E}{m}}\right)$.

En particulier un électron émis perpendiculairement à l'axe de détection a une composante de vitesse nulle suivant cet axe et son temps de vol est le même que celui d'un électron de

seuil, ce qui rend complexe l'analyse des spectres. Pour y remédier on prend soin que le premier diaphragme soit très petit et arrête les électrons énergétiques dont la composante de la vitesse suivant Oz est quasi-nulle. Examinons plus en détail cet effet sur les spectres de temps de vol d'électrons.

Le temps de vol d'un électron d'énergie cinétique E est compris entre les limites T(V) et T(- V_o), l'intervalle séparant ces limites étant : $\Delta T = T(-V_o) - T(V_o)$.
Si on développe l'expression du temps de vol selon les puissances de V_o on obtient :

$$T(V_o) = T(0) - \frac{md}{qU_1} V_o + \alpha V_o^4 + \ldots.$$

d'où en se limitant à l'ordre 4 :

$$\Delta T \simeq \frac{md}{qU_1}\left[V_o - (-V_o)\right] + \alpha\left[V_o^4 - V_o^4\right] = \frac{2md}{qU_1} V_o$$

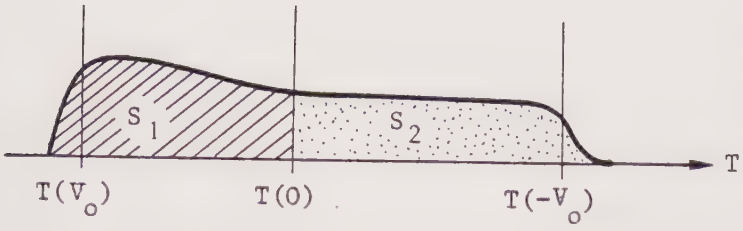
La mesure de cet intervalle donne la valeur de V_o, et ainsi la valeur de l'énergie E avec laquelle sont produits les électrons :

$$E = \frac{q^2 U_1^2}{8md^2} \Delta T^2$$

Si on suppose une distribution isotrope d'émission des électrons, la distribution des vitesses suivant l'axe Oz est rectangulaire, c'est-à-dire que la probabilité d'avoir un électron de vitesse comprise entre v et v + dv suivant l'axe est constante quelle que soit la valeur de v. On pourrait faire une analyse équivalente sur la projection des vitesses suivant Oz dans le cas d'une distribution non isotrope. Ce cas sera étudié dans l'analyse des temps de vol d'ions et par une méthode informatique plus pratique du style Monte-Carlo. Revenons à la distribution isotrope des vitesses de laquelle on déduit la distribution des temps de vol en utilisant :

$$T(v) \simeq T(0) - \frac{md}{qU_1} v + \alpha v^4$$

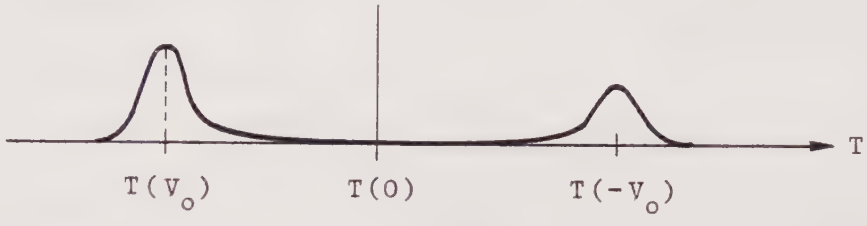
Le spectre a ainsi l'allure suivante :



La légère dissymétrie est due au terme en v^4 ; le calcul montre qu'elle reste faible. ($S_1 = S_2$)

L'arrondissement de la courbe est dû à l'élargissement thermique. Cette distribution est celle observée lorsqu'il n'y a pas de discrimination angulaire.

En tenant compte de la discrimination angulaire côté électrons, due aux petits diaphragmes placés à l'entrée et à la sortie de la chambre de vol, le spectre a en réalité l'allure suivante :



A nombre égal d'électrons émis la hauteur des pics diminue quand l'énergie cinétique augmente. Des spectres de temps de vol d'électrons enregistrés pour différentes énergies d'excitation de l'argon sont donnés figure III.2 : les courbes du haut et du bas présentent un pic central d'électrons de seuil correspondant aux deux états $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$; les pics d'électrons énergétiques sont bien séparés. La normalisation de ces spectres permet de tracer la courbe de transmission en fonction de l'énergie cinétique des électrons (figure III.2 bis).

La sélection d'un intervalle de temps de vol par une méthode électronique permet ainsi de trier les électrons émis avec une énergie cinétique initiale quasi-nulle ; il suffit de centrer la porte sur T(0).

Par contre du côté ions on veut éviter d'en perdre pour les mesures correctes des rapports de branchement : on utilise donc des diaphragmes suffisamment grands pour éviter la discrimination angulaire. Après avoir expliqué la géométrie de l'appareil utilisé, nous allons exposer notre méthode de calcul des spectres de temps de vol par simulation du type Monte-Carlo.

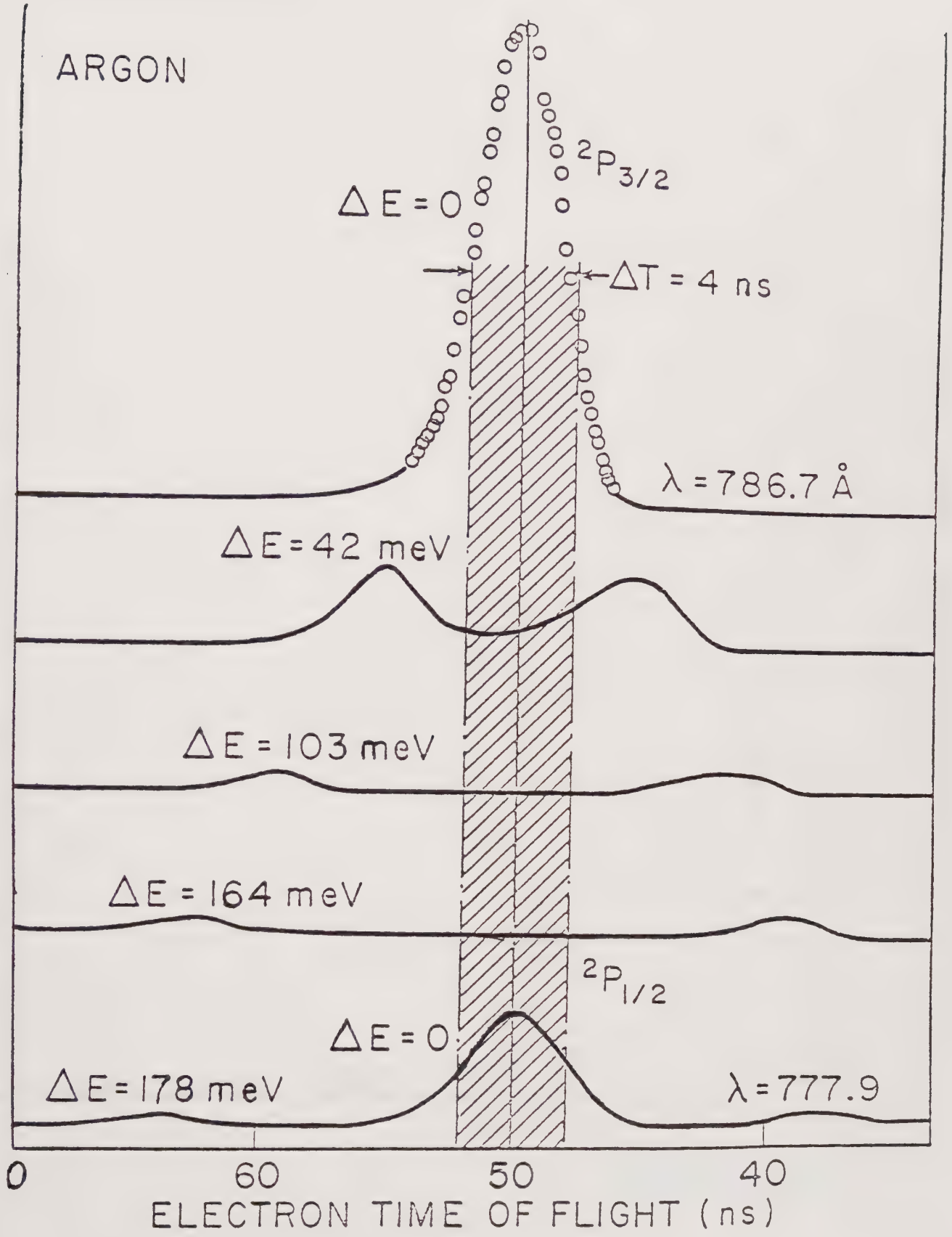


Fig.III,2:EFFETS DE LA DISCRIMINATION ANGULAIRE COTE ELECTRONS

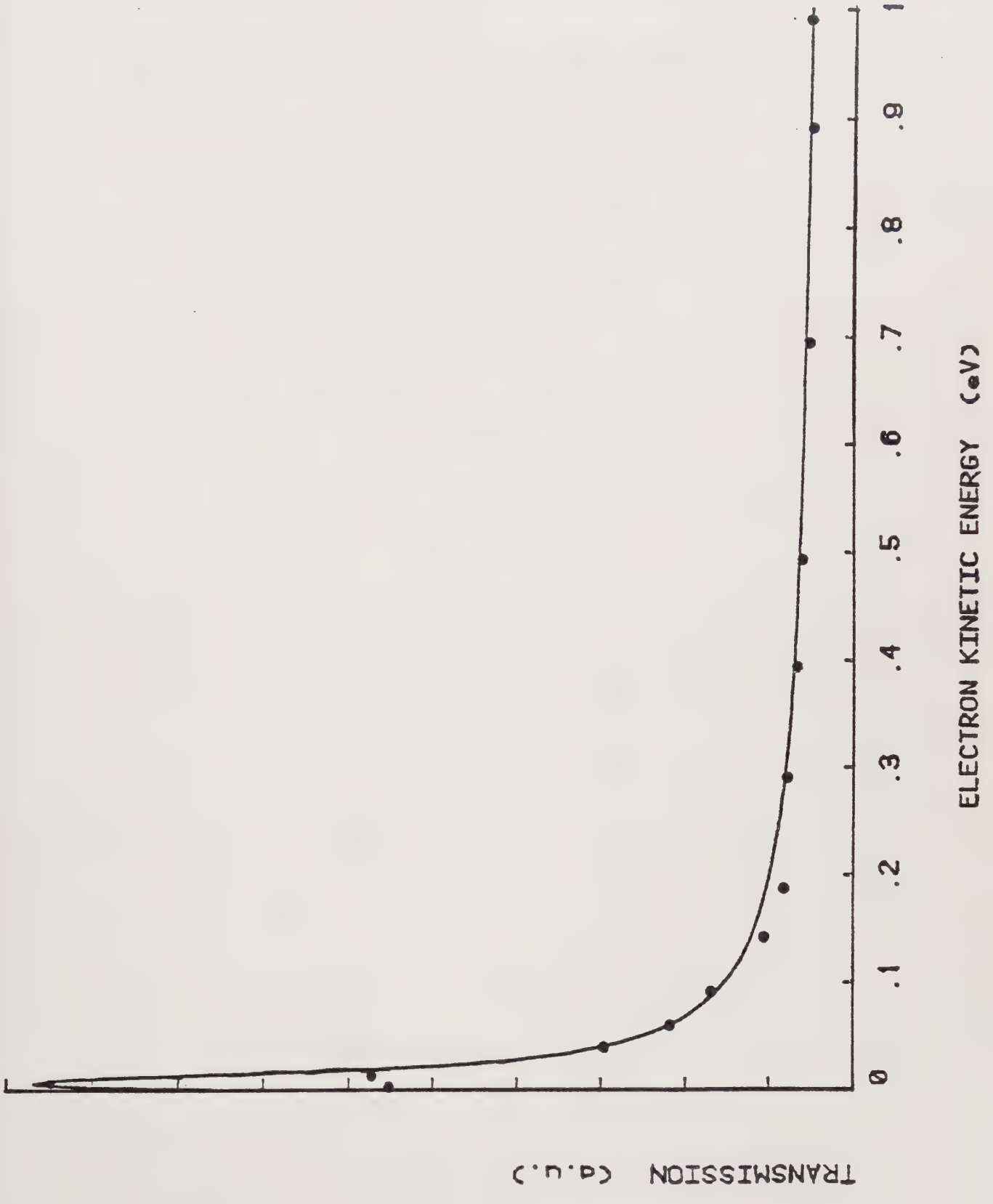


Fig.III.2bis:TRANSMISSION DES ELECTRONS

3. CALCUL DU TEMPS DE VOL AVEC UN CHAMP UNIFORME DANS LA CHAMBRE D'IONISATION

Ce calcul est général et s'applique aussi bien à l'ion qu'à l'électron, aux valeurs près des paramètres suivants :

- m masse de la particule considérée
- q sacharge
- E son énergie cinétique
- θ son angle d'émission par rapport à l'axe de détection
- d longueur de la chambre d'ionisation
- U_1 tension entre ses extrémités
- D longueur de la partie avant les détecteurs
- U_3 tension entre ses extrémités

Le schéma détaillé de l'appareil est présenté en annexe I. Le champ électrique est uniforme et dirigé suivant Oz ; le problème du calcul du temps de vol est donc à symétrie axiale et ne fait intervenir que l'angle θ. Le temps de vol a pour expression :

$$T = T(v_o) = \frac{1}{F_1}\left(\sqrt{v_o^2+dF_o} - v_o\right) + \frac{d}{v_1} + \frac{1}{F_3}\left(\sqrt{v_1^2+2DF_3} - v_1\right)$$

avec

$$\begin{cases} v_o = \sqrt{\frac{2E}{m}}\cos\theta + v_t \\ v_1 = \sqrt{v_o^2 + dF_1} \end{cases}$$

v_t est due à l'agitation thermique du milieu

et

$$\begin{cases} F_1 = \frac{qU_1}{md} \\ F_3 = \frac{qU_3}{mD} \end{cases}$$

Le programme de calcul qui permet ainsi de tracer les spectres de temps de vol pour les ions est présenté en annexe III.1. La vitesse thermique est choisie selon la loi de Boltzmann. On tient compte d'éventuelles discriminations angulaires par les diaphragmes, en introduisant l'angle φ que fait la projection de la vitesse initiale dans le plan xOy avec l'axe Ox.

En ajustant au mieux les valeurs de U_1 et U_3 (connues grossièrement dans l'expérience) on ne peut pas superposer les spectres ainsi calculés aux spectres expérimentaux. Dans le cas de la dissociation connue de l'état $B\ ^2\Sigma_g^-$ (v=0) de l'ion O_2^+, l'observation des spectres (figure III.4) conduit aux conclusions suivantes :

* pour avoir le bon écart entre l'ion O^+ et l'ion O_2^+, il est nécessaire d'avoir U_o = 34 V, mais alors le pic de O^+ n'est pas assez large

* pour avoir la bonne largeur du pic de O^+, il est nécessaire d'avoir U_o = 27,5 V, mais alors l'écart entre O^+ et O_2^+ est trop grand.

Les deux valeurs de U_o ainsi obtenues sont différentes et assez éloignées de la valeur expérimentale grossière : U_o = 31 V. Il faut donc rechercher les raisons de ces écarts, en commençant par les plus simples à étudier.

Remarque sur les figures : Sur la figure III.3 on a représenté le spectre expérimental corrigé des fausses coïncidences, sous sa forme brute avec des écarts statistiques reliés aux temps d'accumulation. Dans la suite ce spectre est reporté en traits pleins, mais sous une forme lissée, pour être comparé aux spectres calculés. Sur les spectres calculés les irrégularités sont liées à la méthode de calcul par trajectoires et les barres verticales repèrent le temps de vol des ions parent et fragment d'énergie nulle.

4. FACTEURS POUVANT MODIFIER DE FAÇON SIMPLE LA FORME DES PICS DE TEMPS DE VOL

Dans le calcul fait au paragraphe 3 nous n'avons pas tenu compte du fait que l'ion se déplace sous l'influence de la tension U_1 pendant le temps de vol de l'électron. Nous avons aussi supposé qu'il n'y a aucun champ électrique dans la chambre de vol et nous n'avons pas fait d'étude précise sur la discrimination angulaire. Reprenons chacun de ces trois points en détail :

* pour tenir compte du déplacement de l'ion pendant le temps de vol de l'électron, nous avons établi un nouveau programme (annexe III.2) dans lequel on calcule la position de l'ion

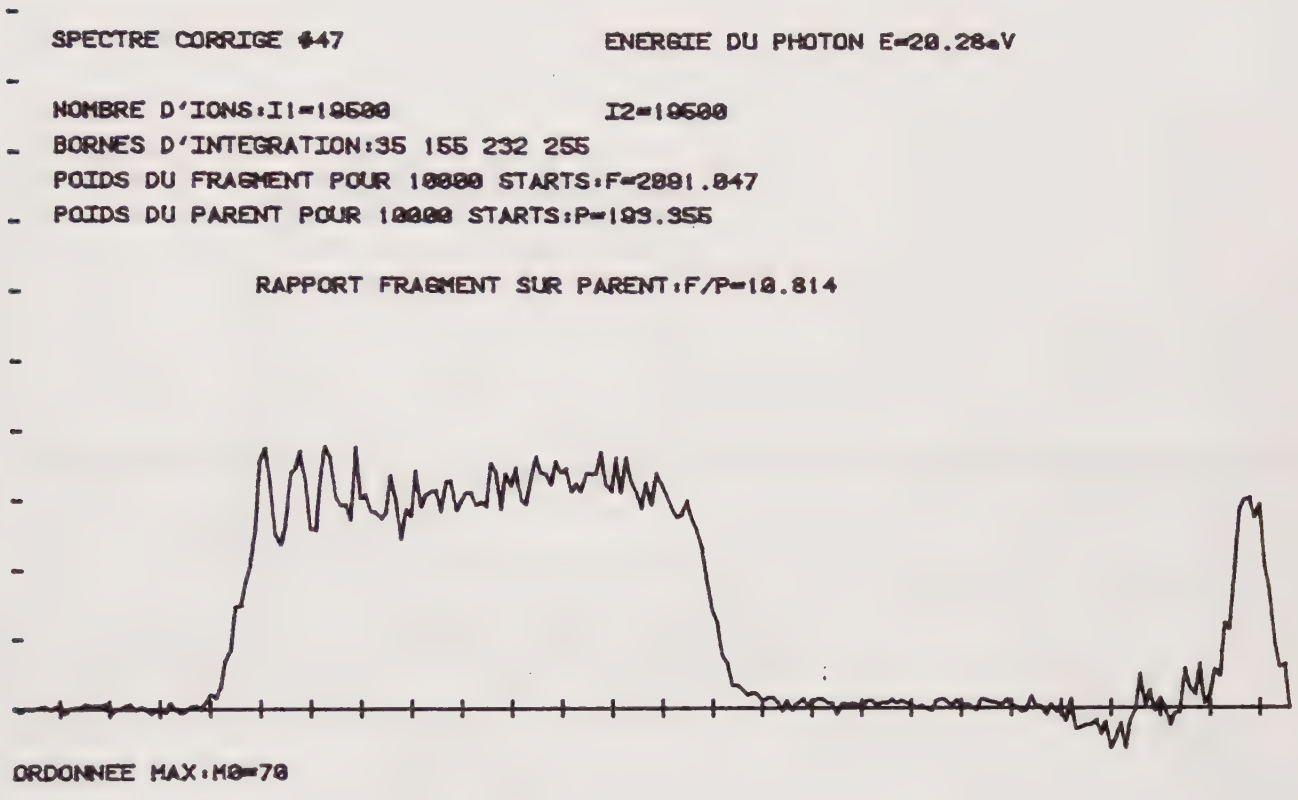


Fig.III,3:SPECTRE EXPERIMENTAL DE TEMPS DE VOL POUR L'ETAT DE O_2^+ $B\,\Sigma_g^-(v=0)$

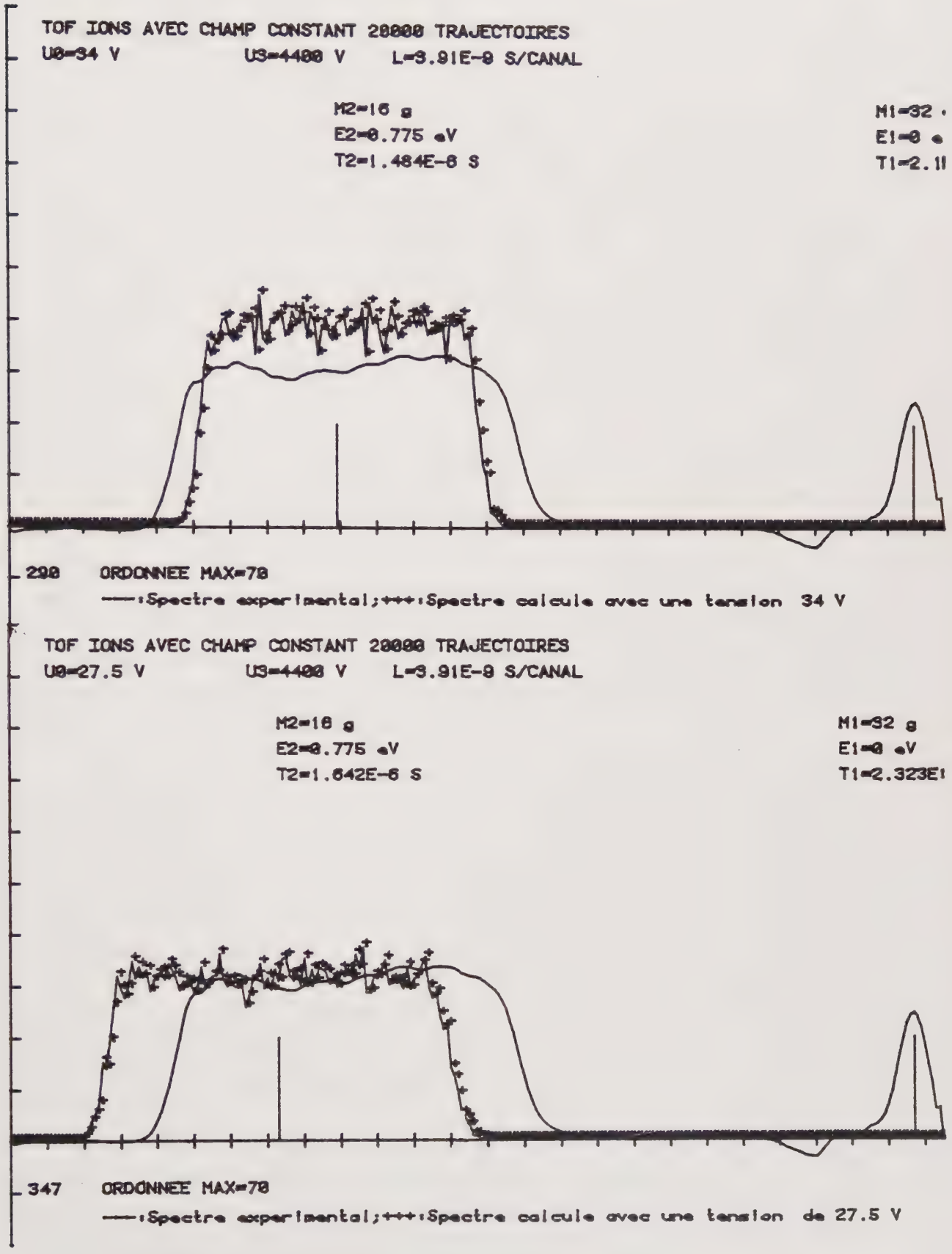


Fig.III,4:CALCUL DU TEMPS DE VOL DES IONS AVEC CHAMP CONSTANT

à l'instant du signal start déclenché par l'électron. Son temps de vol est alors calculé à partir de cette position. Mis à part un léger décalage de l'échelle des temps de l'ordre de quelques ns la forme des spectres n'est pas modifiée. En effet pendant le temps de vol de l'électron et avec la même vitesse initiale, la distance parcourue sous la tension U_1 est environ 20 fois plus petite que celle parcourue sous la tension U_o. Par exemple avec les tensions U_1 = 1,4 V et U_o = 30 V un ion O^+ de vitesse initiale nulle parcourt 0,7 µm sous U_1 et 15 µm sous U_o en 40 ns. Du fait des conditions de focalisation pour le point source le temps de vol n'est pas modifié. On négligera donc dans la suite ce léger décalage.

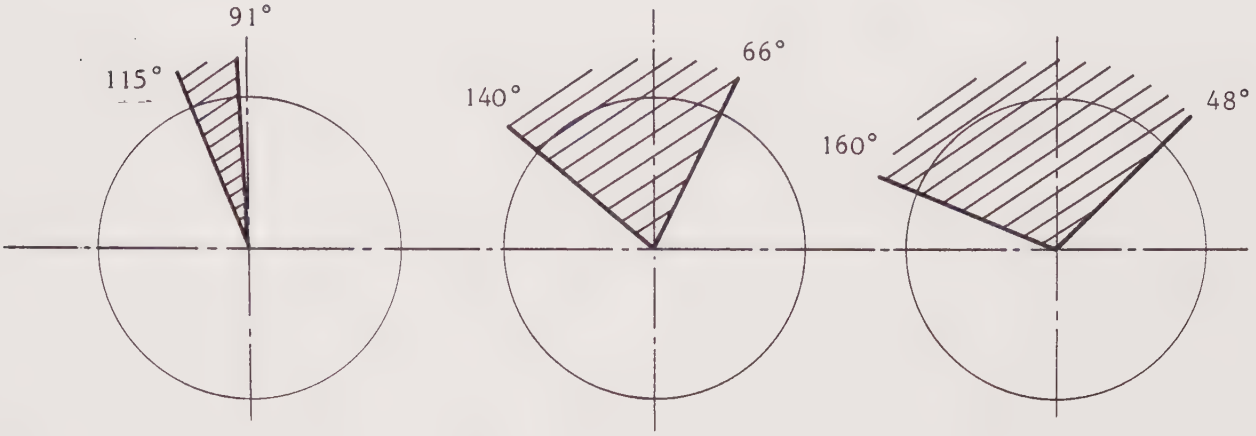
* d'éventuelles pénétrations de champ dans la chambre de vol, surtout du côté des détecteurs où il y a de hautes tensions, peuvent être négligées. En effet les diaphragmes d'entrée et de sortie ont été recouverts d'un fin treillis métallique.

* dans le programme de calcul déjà établi nous avions envisagé l'éventualité de la discrimination angulaire mais sans essayer de l'évaluer de manière précise, seul un message signalait qu'il y avait discrimination.

Nous établissons donc un petit programme (annexe III.3) qui pour diverses énergies cinétiques initiales donne les angles d'éjection pour lesquels il y a discrimination. On constate qu'ils ne dépendent que de la valeur du rapport $\frac{2E}{U_o}$ où E est l'énergie cinétique de l'ion exprimée en eV et U_o la tension extractrice exprimée en volts : si ce rapport est inférieur à 0,236 il n'y a pas discrimination. Pour des valeurs du rapport comprises entre 0,236 et 0,360 la discrimination se fait par le deuxième diaphragme. Pour des valeurs supérieures à 0,360 la discrimination se fait par les deux diaphragmes.

Les domaines pour lesquels il y a discrimination sont représentés ci-dessous pour diverses valeurs du rapport. Un tableau donne les énergies cinétiques des ions qui correspondent à ces valeurs pour une tension extractrice U_o voisine de 30 V (valeur

expérimentale dans l'étude de la dissociation de l'oxygène), ainsi que les pourcentages d'ions discriminés dans le cas d'une distribution isotrope.



R = 0,25 R = 0,4 R = 1,0

R	0,24	0,25	0,27	0,33	0,40	1,0
E en eV avec U_o = 30 V	3,6	3,8	4,0	5,0	6,0	15,0
% discrimination	10	24	31	50	61 { 25 par le 1er / 36 par le 2ème	81 { 64 par le 1er / 17 par le 2ème

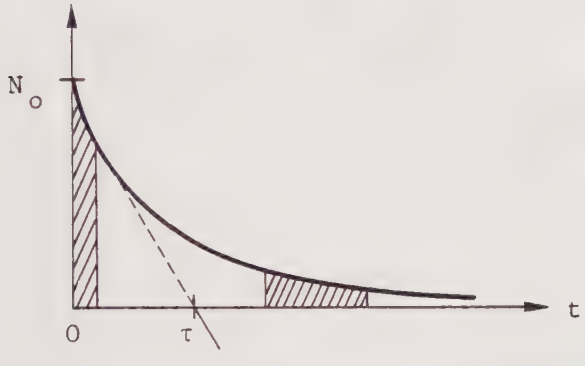
A 30 V d'extraction la discrimination n'existe que pour des ions d'énergies cinétiques initiales supérieures à 3,54 eV. Dans le domaine d'énergie où nous travaillons (15 à 35 eV) il est rare que des fragments aient cette énergie : la forme des pics de temps de vol n'est en général pas affectée par la discrimination angulaire.

Les trois facteurs étudiés ne permettent pas d'expliquer l'écart observé, il faut donc en étudier d'autres.

5. CAS D'UN ION PARENT METASTABLE

Dans le cas de la prédissociation l'ion parent peut avoir une durée de vie variable selon les interactions entre l'état atteint et les états dissociatifs. Le temps de vol d'un ion étant de l'ordre de la microseconde, les ions parents dont la durée de vie est de l'ordre de la centaine de nanosecondes se dissocient dans la chambre d'ionisation ou dans la chambre de vol. Pour des durées de vie plus courtes la dissociation a lieu quasiment au point d'ionisation. L'influence de la métastabilité sur la forme des spectres de temps de vol peut être étudiée par une méthode du type Monte-Carlo : pour chaque trajectoire, c'est-à-dire pour un ion de caractéristiques données, on tire une date de dissociation selon la loi exponentielle de BOLTZMANN.

Le nombre N d'ions dissociés à l'instant t est : $N = N_o e^{-\frac{t}{\tau}}$ si N_o est le nombre initial d'ions parents et τ la durée de vie de ces ions.

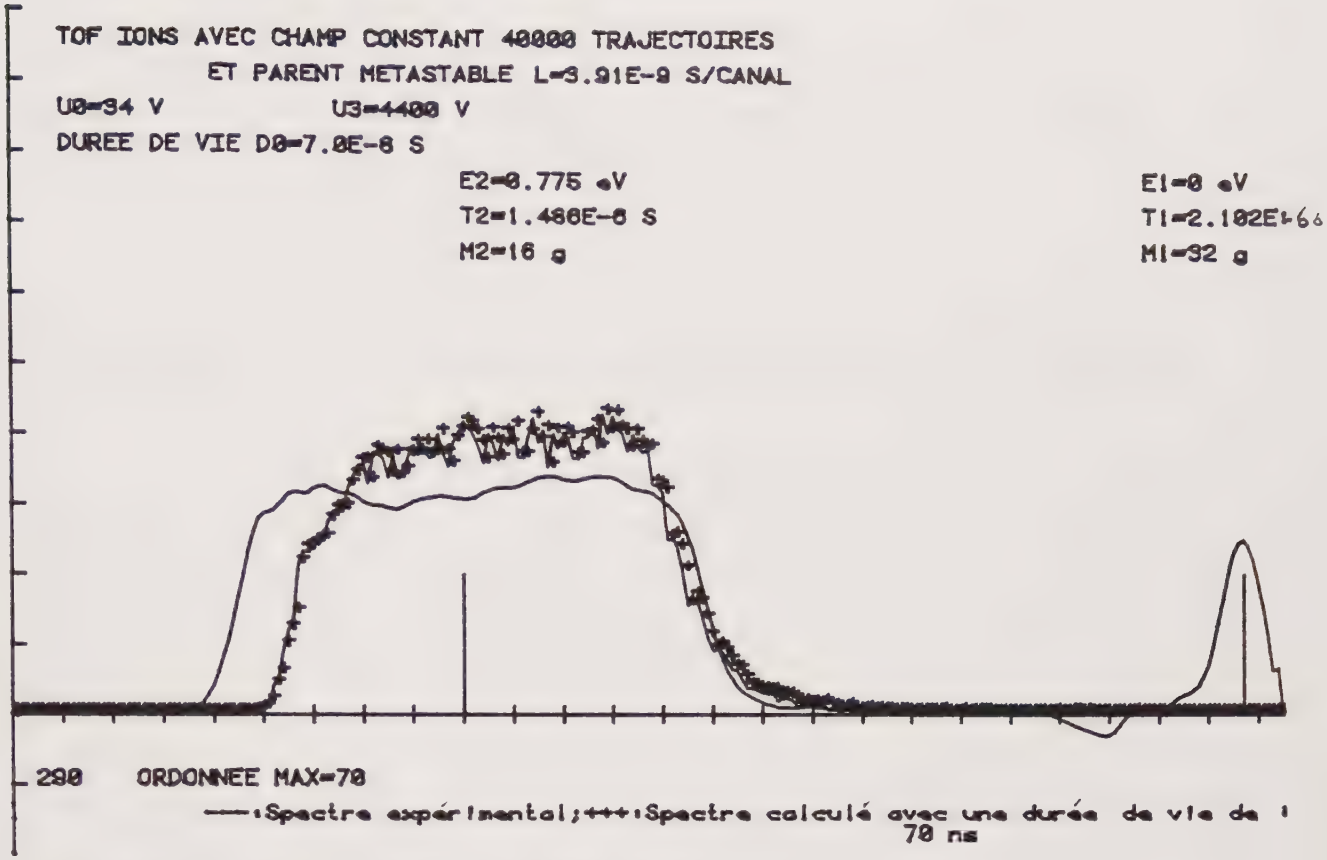


$$dN = -\frac{N_o}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} dt$$

$$dN = C^{ste} \longrightarrow d\left(e^{-\frac{t}{\tau}}\right) = dx = C^{ste}$$

La nouvelle variable x varie de 0 à 1 : on tire donc au hasard x dans l'intervalle [0,1]. La date t de dissociation est alors : $t = -\tau \, \mathrm{Log}(x)$.

Le programme de calcul ainsi obtenu (voir annexe III.4) permet de voir comment les spectres de temps de vol sont modifiés. Des exemples en sont données sur les figures III.5 : la modification varie suivant la valeur de la durée de vie. Lorsque l'élargissement du pic de l'ion fragment est suffisant pour combler l'écart observé, la forme du pic n'est plus alors celle



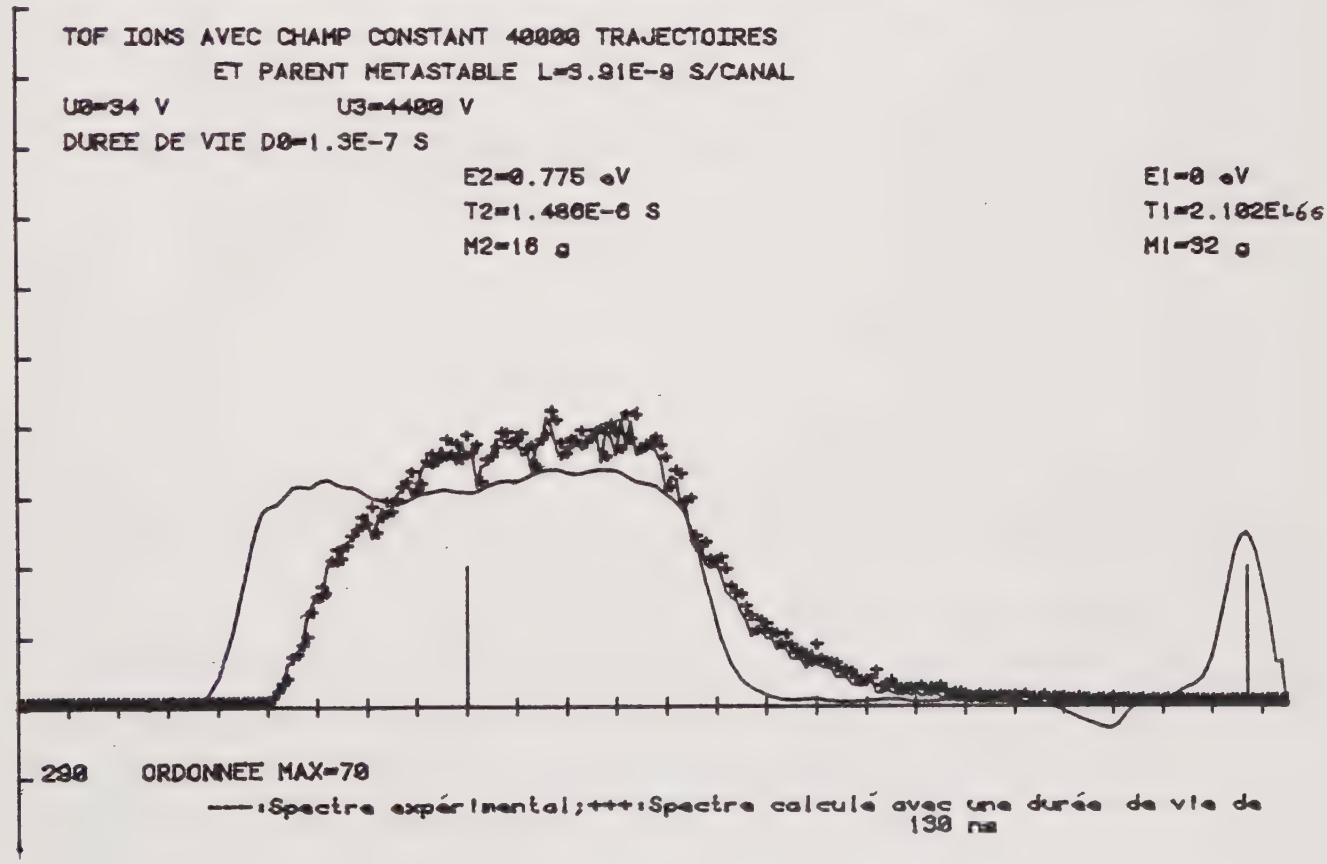
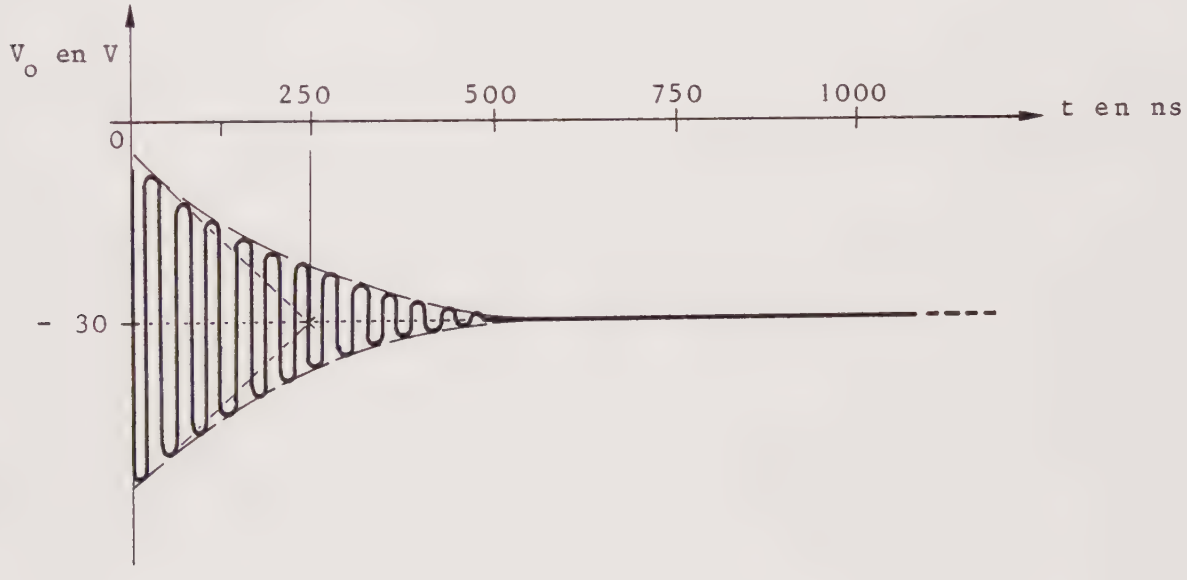


Fig.III,5:CALCUL DU TEMPS DE VOL D'UN ION METASTABLE

observée expérimentalement. La métastabilité n'est donc pas la cause première d'élargissement. Nous revenons donc à l'étude des causes expérimentales possibles.

6. INFLUENCE DE LA FORME DE L'IMPULSION D'EXTRACTION DES IONS

Le pulseur utilisé pour l'extraction des ions doit pouvoir délivrer une tension de l'ordre de 30 V dès qu'il reçoit un signal. En pratique l'établissement du potentiel V_o sur la grille côté ions n'est pas instantanée mais commence par un régime transitoire visible sur l'écran d'un oscilloscope :



A ce propos il est nécessaire de blinder les câbles reliés au pulseur pour éviter les parasites dans les circuits de détection.

Est-il possible que l'existence d'un tel régime modifie la forme des spectres de temps de vol ? On se pose d'autant plus facilement la question que les spectres expérimentaux, comme celui de la figure III.3, présentent dans la partie gauche des oscillations plus ou moins marquées.

Nous avons établi un programme de calcul par intégration numérique (annexe III.5) pour évaluer l'influence de ce régime. Pour le décrire nous utilisons trois paramètres qui sont l'amplitude initiale de la vibration par rapport au potentiel V_o désiré, la période et le temps d'amortissement. Nous avons fait varier chacun de ces paramètres séparément. Les oscillations observées sur les spectres calculés (figure III.6) sont de même période que celle du régime transitoire. Leur amplitude est reliée à l'amplitude du signal et à la durée d'amortissement (figure III.6bis). Nous avons calculé des spectres avec des valeurs de paramètres proches des valeurs réelles (figure III.6ter) : on constate que pour une durée d'amortissement de 250 ns, voisine de la moitié du temps de vol d'un ion fragment dans la chambre d'ionisation (500 ns), les oscillations sont plus importantes sur la gauche que sur la droite. Ceci permet d'expliquer la forme du spectre expérimental de la figure III.3. Un ajustement du spectre calculé à ce spectre permettrait de connaître précisément les paramètres caractéristiques du régime transitoire.

Mais ce point ne nous intéresse pas au premier plan. En effet aucun de ces paramètres n'a d'influence sur la largeur du pic de l'ion fragment. Pour un même écart entre l'ion fragment et l'ion parent, les largeurs calculées ici sont les mêmes que celles calculées dans l'hypothèse du champ constant. Il faut donc rechercher ailleurs des causes d'élargissement.

7. PERTURBATION DUE A L'AIGUILLE D'INTRODUCTION DES GAZ

Dans l'étude faite jusqu'ici nous avons toujours supposé que le champ électrique était uniforme et dirigé suivant Oz dans la chambre d'ionisation. Avec cette hypothèse nous n'avons pas pu expliquer la largeur des pics de temps de vol pour les ions fragments. Cette hypothèse est-elle vraiment valable ? Pour assurer une bonne uniformité du champ électrique, nécessaire à une bonne sélection des électrons de seuil, on porte l'aiguille

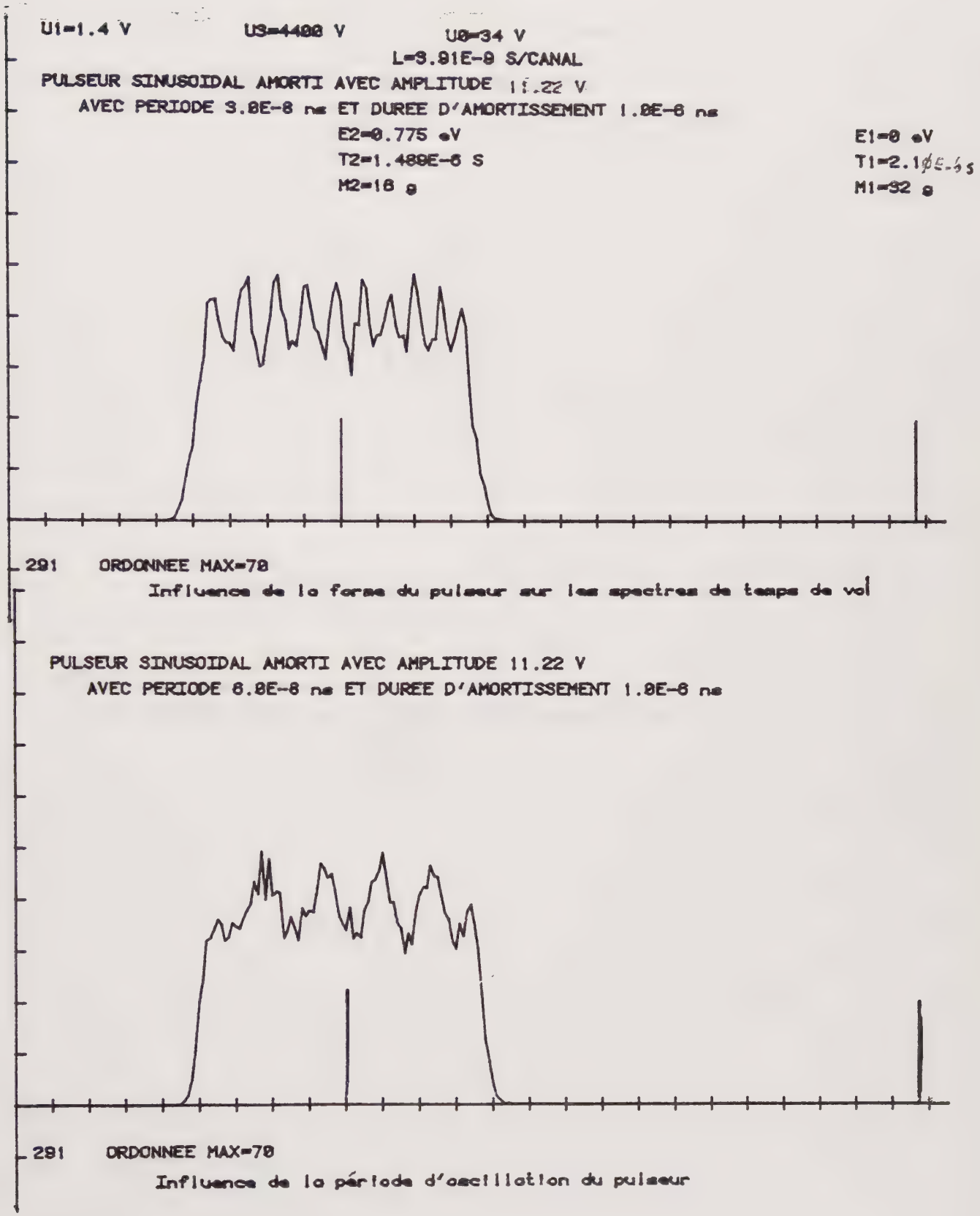


Fig.III,6:SPECTRESDE TEMPS DE VOL CALCULES AVEC DES PARAMETRES DIFFERENTS POUR DECRIRE LA FORME DU PULSEUR

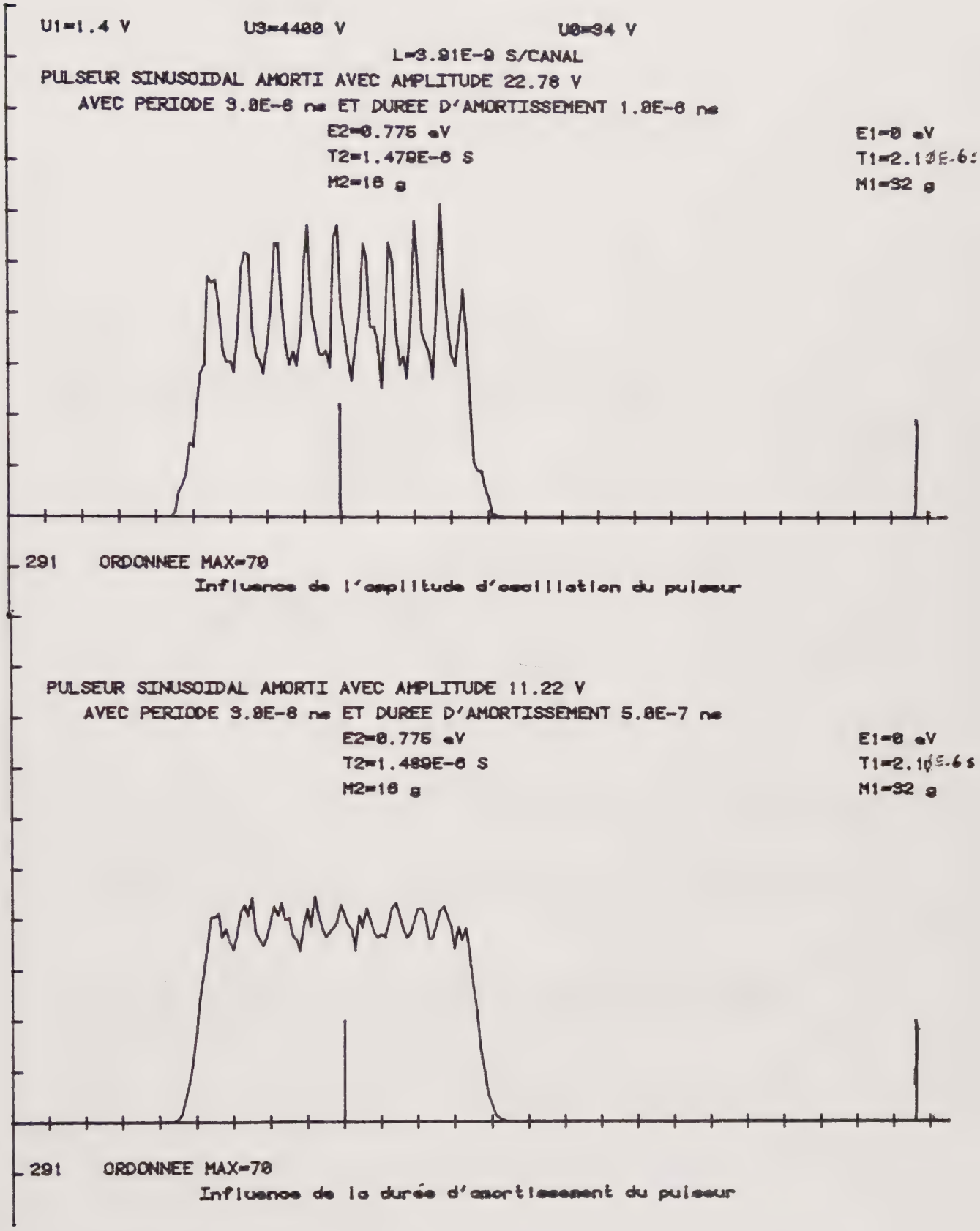


Fig.III,6bis:SPECTRES DE TEMPS DE VOL CALCULES AVEC DES PARAMETRES DIFFERENTS POUR DECRIRE LA FORME DU PULSEUR

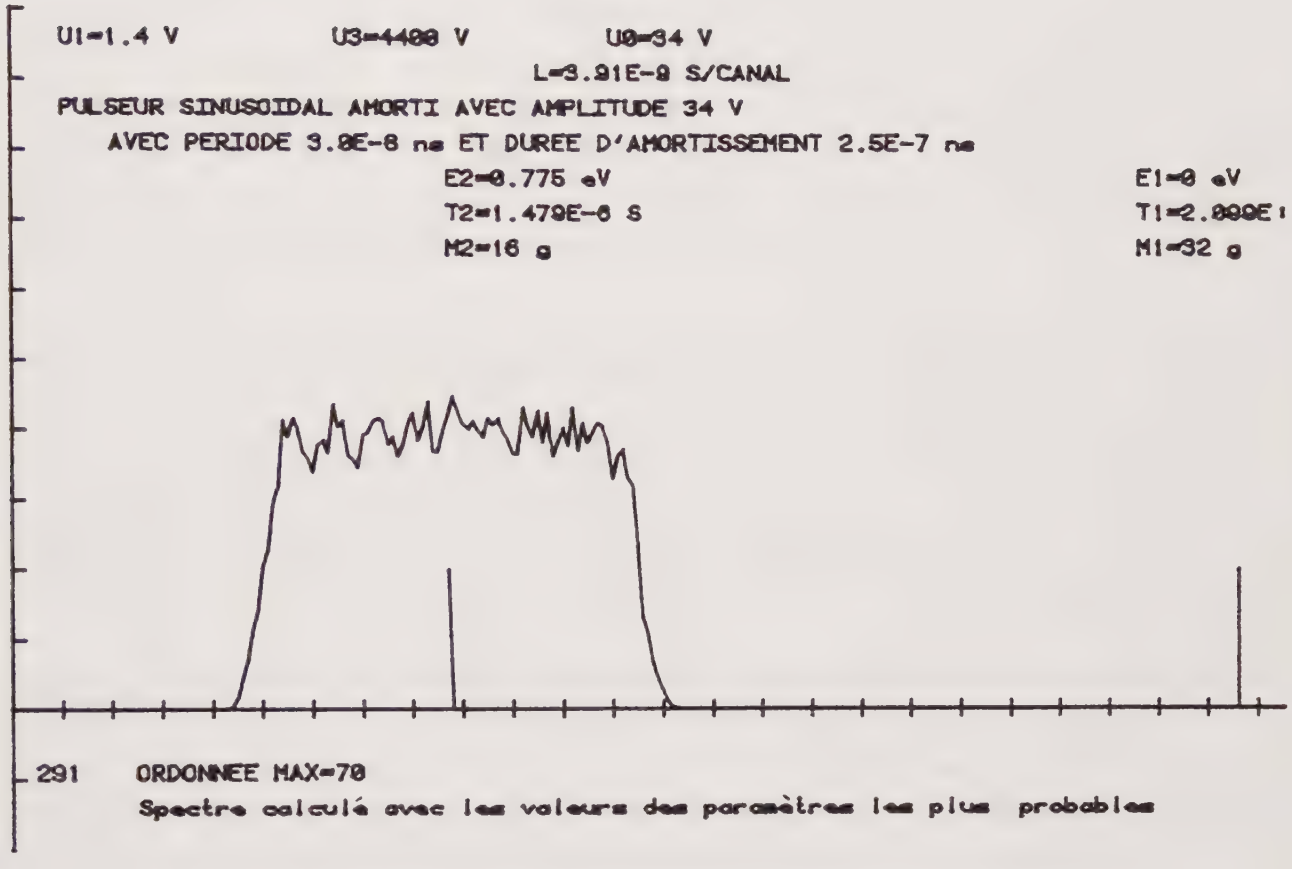


Fig.III,6ter:INFLUENCE DE LA FORME DU PULSEUR SUR LES SPECTRES

d'injection des gaz, située au milieu de la chambre d'ionisation, au potentiel $\frac{V_1}{2}$. On évite ainsi toute accumulation de charges sur l'aiguille. Lorsque l'électron arrive au détecteur, on porte dans un temps très court (100 ns) la grille du côté ions à un potentiel négatif ; on a alors la tension U_o dans la chambre d'ionisation. Le champ d'extraction étant alors assez fort on n'a pas jugé nécessaire de porter l'aiguille au potentiel moitié, ce qui d'ailleurs aurait demandé des améliorations notables pour assurer toujours un front de montée rapide. L'aiguille est donc toujours au potentiel $\frac{V_1}{2}$: en son voisinage le champ électrique n'est pas uniforme, il a des composantes non nulles dans le plan xOy perpendiculaire à l'axe d'extraction Oz. Il est nécessaire d'évaluer cette perturbation et de voir quelle est son influence sur les spectres de temps de vol.

a) Calcul du potentiel dans la chambre d'ionisation

Il se fait par la résolution numérique selon la méthode de LIEBMANN de l'équation de POISSON : $\Delta V = 0$ (1) où V est le potentiel en un point de coordonnées x,y,z. Le deuxième terme de l'équation (1) est nul car il n'y a pas de charge .

Pour résoudre cette équation différentielle on remplace les dérivées par des différences en utilisant les développements en série de Taylor. On écrit les équations ainsi obtenues en chacun des points d'intersection d'un maillage qui subdivise la chambre d'ionisation en cubes d'arêtes de longueur h et dirigées selon les axes Ox, Oy et Oz :

$$V(x+h,y,z) = V(x,y,z) + h\,\frac{\partial V}{\partial x}(x,y,z) + \frac{h^2}{2}\,\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}(x,y,z) + \frac{h^3}{6}\,\frac{\partial^3 V}{\partial x^3}(x,y,z) + \frac{h^4}{24}\,\frac{\partial^4 V}{\partial x^4}(\varepsilon_1,y,z)$$

$$\text{avec } x < \varepsilon_1 < x + h$$

$$V(x-h,y,z) = V(x,y,z) - h\frac{\partial V}{\partial x}(x,y,z) + \frac{h^2}{2}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}(x,y,z)$$
$$- \frac{h^3}{6}\frac{\partial^3 V}{\partial x^3}(x,y,z) + \frac{h^4}{24}\frac{\partial^4 V}{\partial x^4}(\varepsilon'_1,y,z)$$
$$\text{avec } x-h < \varepsilon'_1 < x$$

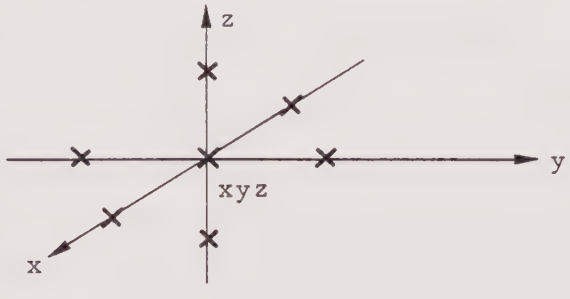
Par sommation on obtient :

$$\frac{V(x+h,y,z) - 2V(x,y,z) + V(x-h,y,z)}{h^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}(x,y,z)$$
$$+ \frac{1}{12}\left[\frac{\partial^4 V}{\partial x^4}(\ _1,y,z) + \frac{\partial^4 V}{\partial x^4}(\varepsilon'_1,y,z)\right]h^2$$

En négligeant le terme d'ordre 2 en h et en faisant de même pour les dérivées partielles selon y et z, on a :

$$\Delta V = \frac{V(x+h,y,z)+V(x-h,y,z)+V(x,y+h,z)+V(x,y-h,z)+V(x,y,z+h)+V(x,y,z-h)-6V(x,y,z)}{h^2}$$

L'équation de Poisson (1) établit donc une relation entre les potentiels de 7 points, les points à droite et à gauche, en haut et en bas, en avant et en arrière du point central x,y,z



A partir des conditions limites on résoud le problème par itérations successives. On accélère la convergence par une méthode de relaxation (S.O.R : successive over-relaxation). On arrête le calcul lorsque la plus grande des variations enregistrées au cours de l'itération est inférieure à une certaine valeur, appelée tolérance.

Le programme de calcul est présenté en annexe III.6. Il est fait en fortran et nécessite un ordinateur de grande capacité.

Avec l'UNIVAC, nous avons dû limiter notre maillage à des cubes d'arête h = 1 mm. Nous avons choisi 10^{-4} comme tolérance, ce qui donne une valeur du potentiel en chaque point à 10^{-2} près. La convergence est assez rapide puisqu'elle nécessite environ 70 itérations.

La chambre d'ionisation est un cylindre, porté au potentiel $V_2 = \frac{V_1}{2}$ ainsi que l'aiguille, fermé par deux sections planes aux potentiels respectifs V_1 et V_3. Pour visualiser facilement la perturbation due à l'aiguille, dirigée suivant Oy, on préfère rester en coordonnées cartésiennes. Le problème est donc de définir les conditions limites, en particulier pour la surface cylindrique. Le diamètre de la section cylindrique est de 35 mm ; il est donc suffisamment grand devant l'arête h = 1 mm des cubes pour qu'on assimile la section circulaire à la ligne brisée joignant les arêtes des cubes les plus proches des parois du cylindre. Le potentiel sur cette ligne brisée est donc égal à $V_2 = \frac{V_1}{2}$ (figure III.7).

Ce calcul est réalisé pour diverses positions de l'aiguille et différentes valeurs de V_3. (V_3 est égal au potentiel extracteur V_o appliqué du côté des ions).

b) Expression analytique du potentiel

On connaît maintenant le potentiel en des points régulièrement espacés de la chambre d'ionisation ; il est nécessaire de connaître le potentiel en tout point pour en déduire la valeur du champ électrique et calculer ainsi les spectres de temps de vol. Pour trouver une expression analytique du potentiel on considère celui-ci comme la somme de deux potentiels : le potentiel W_1 qui serait le potentiel réel en l'absence de l'aiguille et le potentiel $W_2 = V - W_1$ qui représente la perturbation de l'aiguille.

On recherche pour ces potentiels des formes analytiques polynômiales par essais successifs en adaptant au mieux les paramètres. On utilise pour cela des programmes de calcul statistique et les courbes de variation du potentiel dans différents plans.

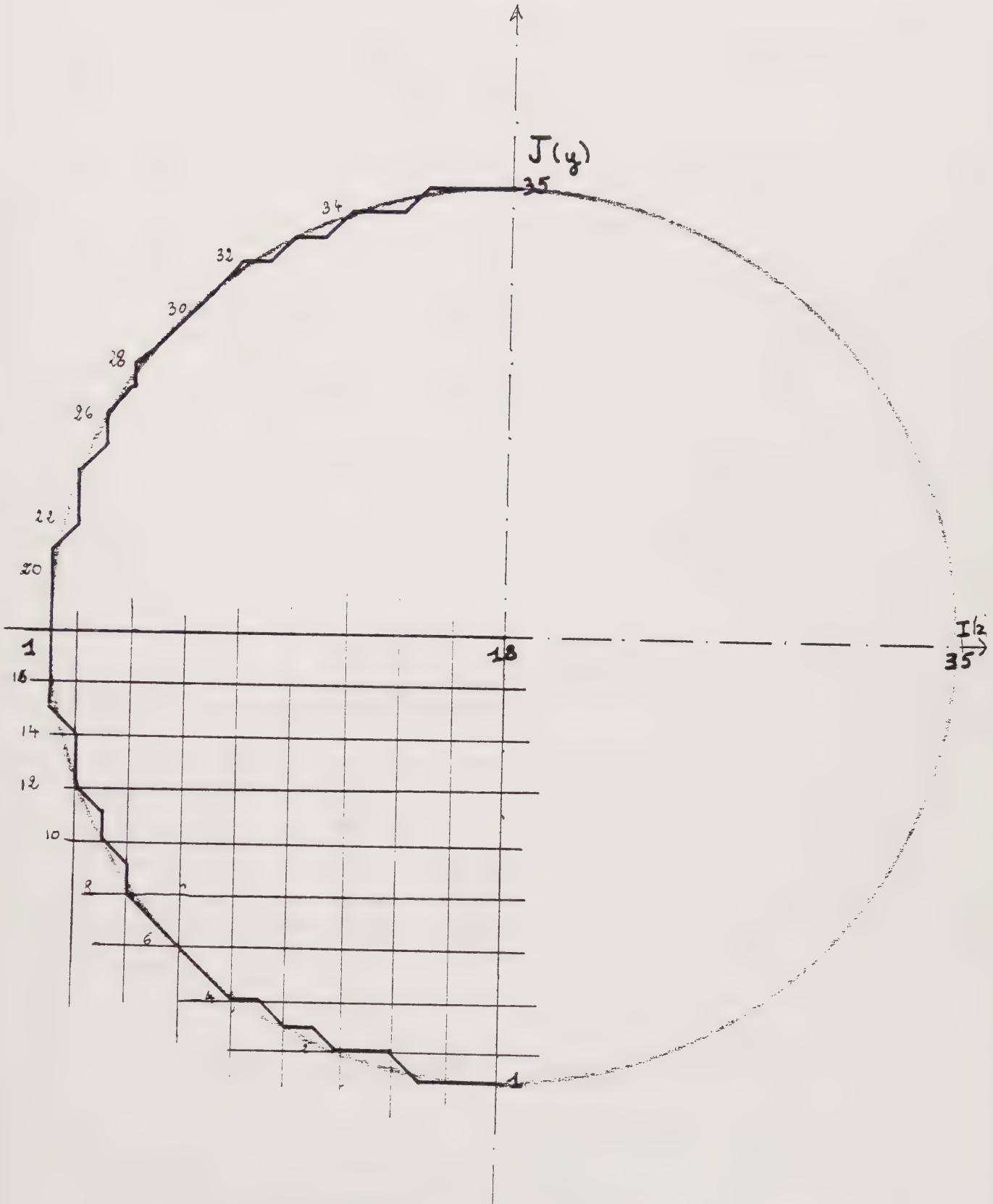


Fig.III,7:DEFINITION DES CONDITIONS LIMITES POUR LA RESOLUTION DE L'EQUATION DE POISSON

Le potentiel W_1 varie peu dans la région centrale et il est assez facile à représenter ; on utilise cinq paramètres, qu'on regroupe dans une matrice O :

$$W_1(x,y,z) = C^{ste} + O(1)z + O(2)z^2 + O(3)[x^2+y^2]$$

$$+ O(4)[x^2+y^2]z + O(5)[x^2+y^2]z^2$$

Sur la figure III.9, on a représenté les courbes de variation de la fonction W_1 dans différents plans ainsi que les points calculés par résolution de l'équation de Poisson (chaque point est représenté par le bas d'un tiret vertical).

Le potentiel W_2 est plus difficile à représenter car il varie fortement dans une région centrée autour de l'aiguille. On sait cependant qu'il s'annule sur les frontières. Il a fallu 13 paramètres regroupés dans une matrice P pour le représenter assez bien :

$$W_2(x,y,z) = \frac{[z^2-25][P(1)+P(6)y+P(7)y^2][1+P(2)x^2+P(3)z^2]}{1+P(8)y+P(9)y^2+P(4)x^2+P(5)z^2+P(10)x^2y+P(11)x^2y^2+P(12)z^2y+P(13)z^2y^2}$$

Sur les figures III.10, III.10bis, III.10ter, on a représenté les courbes de variation de W_2 dans différents plans ainsi que les points utilisés pour la représentation analytique. Les représentations à trois dimensions de la figure III.8 des valeurs de V dans des plans parallèles à xOz plus ou moins éloignés de l'aiguille montrent l'importance de la perturbation au centre de la chambre d'ionisation.

c) Calcul des temps de vol dans le champ perturbé

On connait maintenant les composantes E_x, E_y, E_z du champ électrique en chaque point de la chambre d'ionisation. On peut donc calculer le temps de vol d'un ion de caractéristiques données par intégration numérique. Le calcul est long et est donc effectué

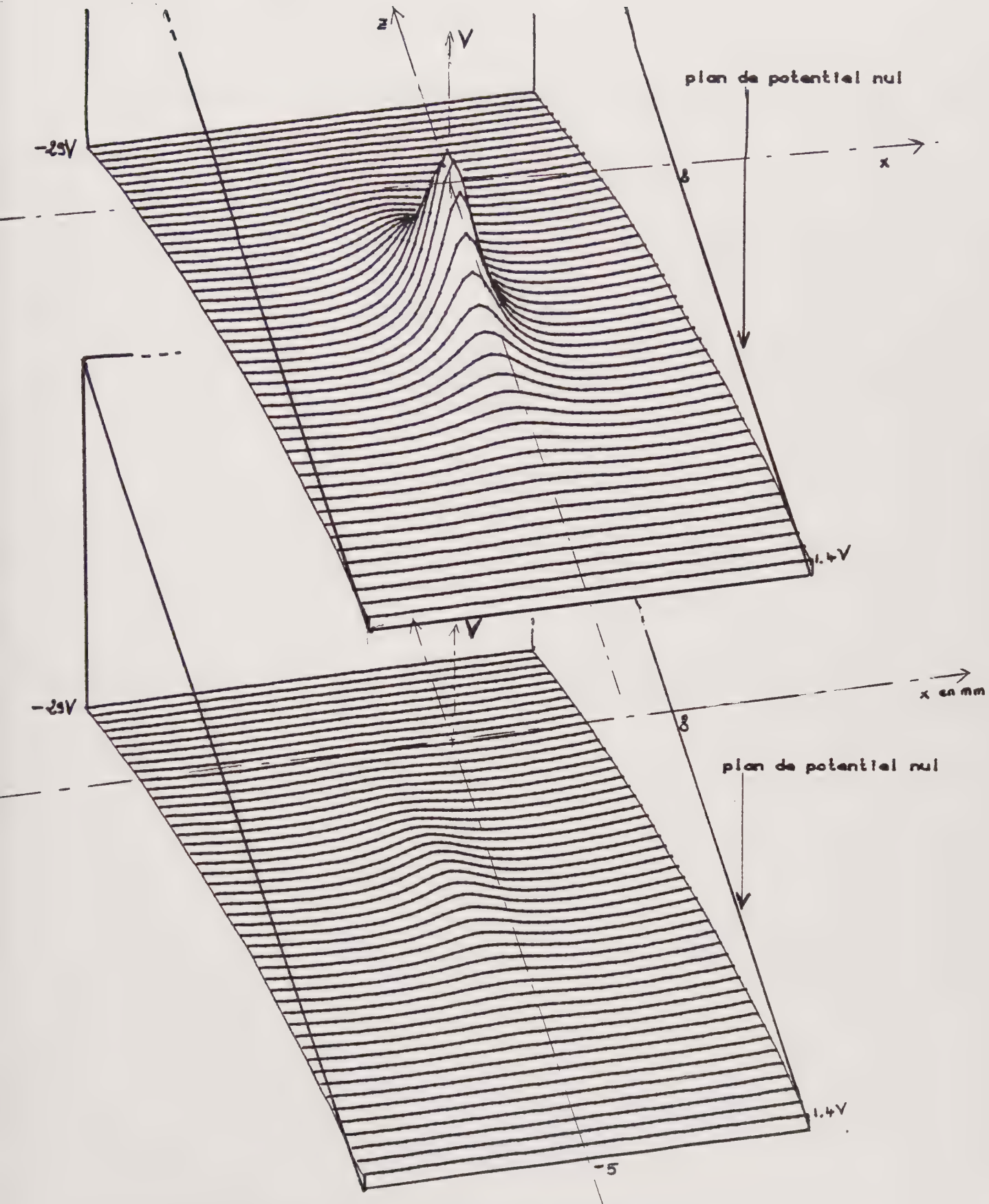
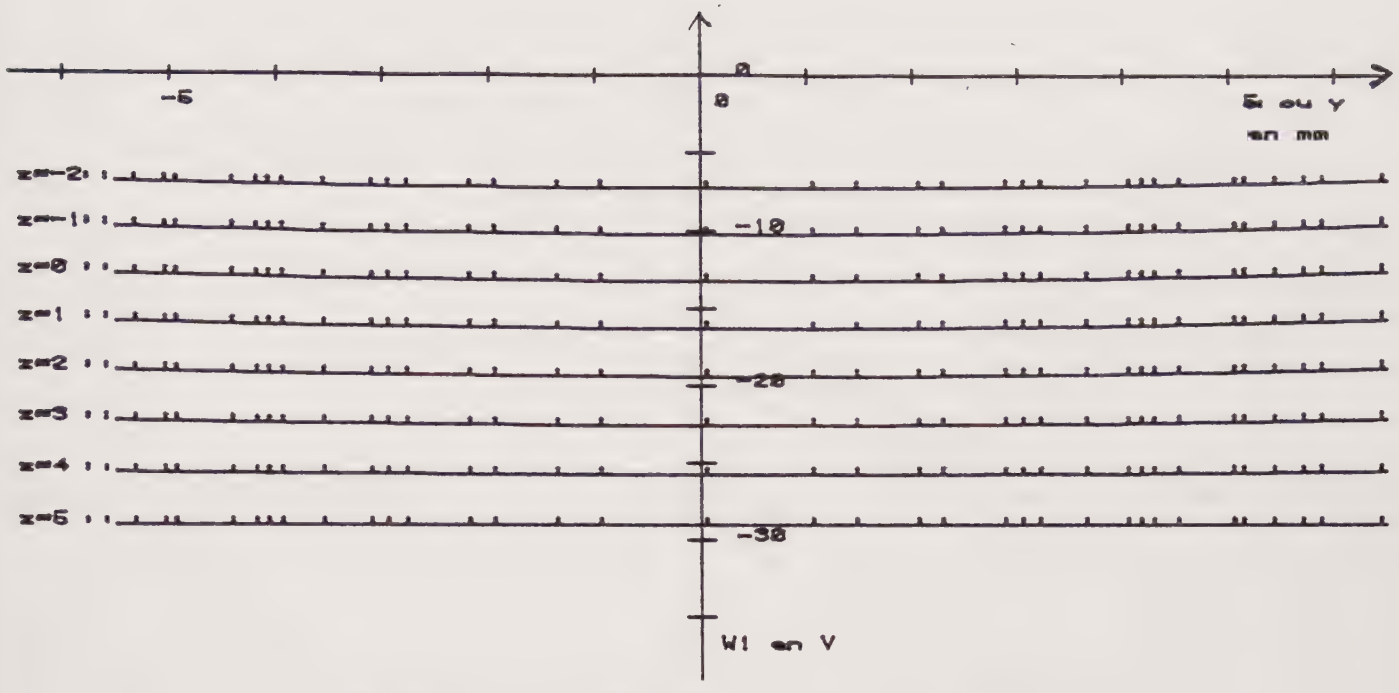
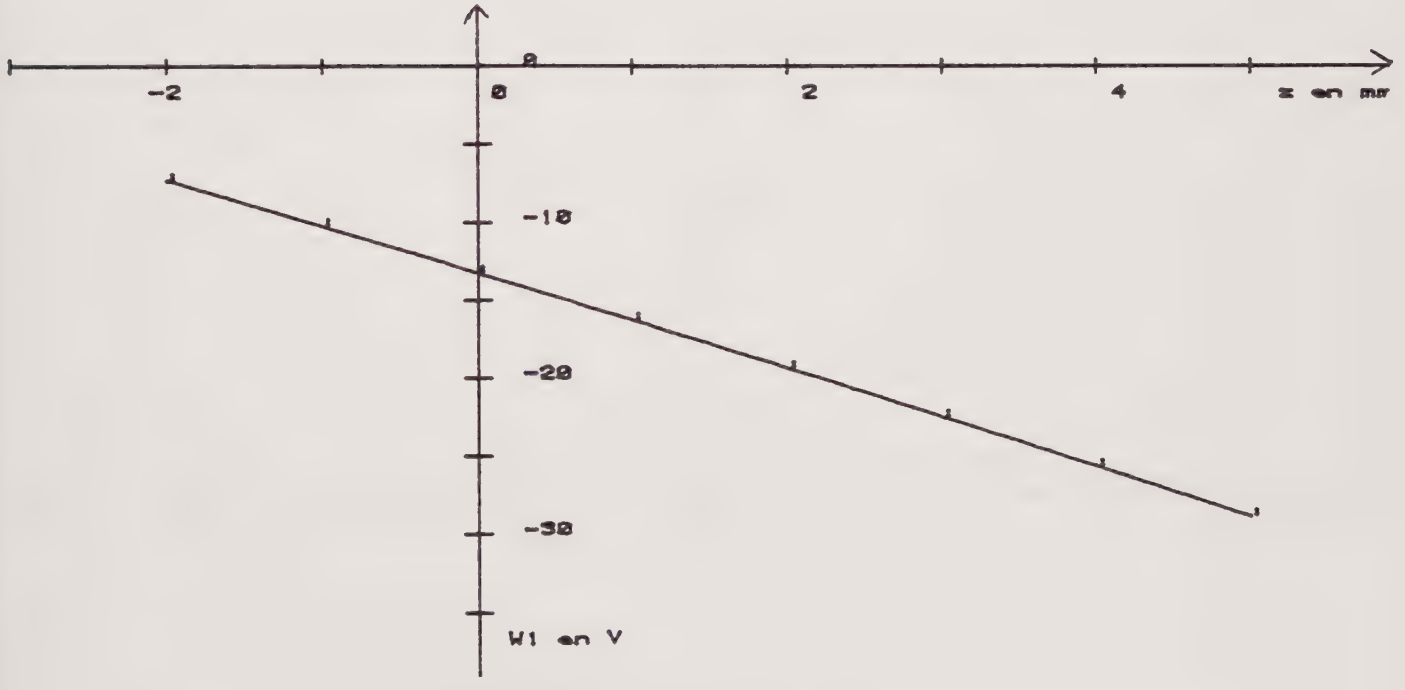


Fig.III,8:VARIATION DU POTENTIEL V=W1+W2 DANS LES PLANS

y=2 mm ET y=0 mm

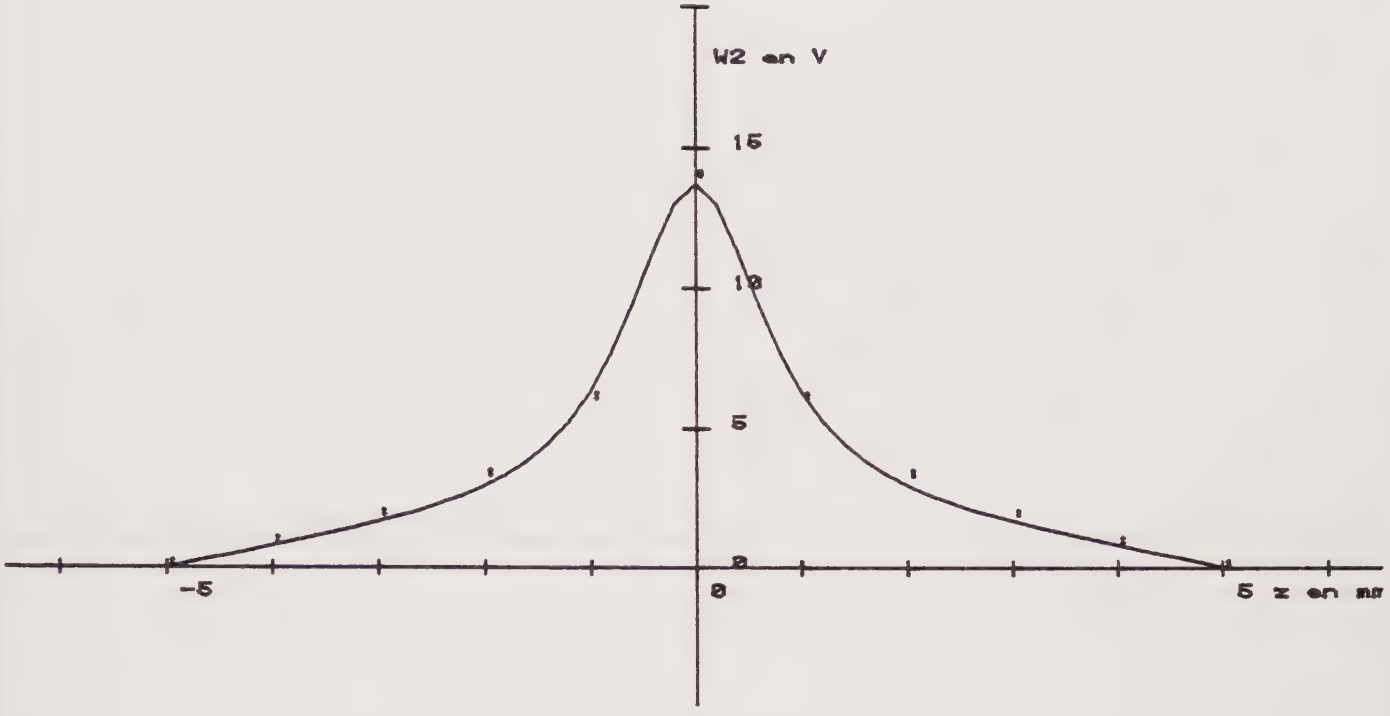


Variation de W1 suivant un axe de xOy pour
différentes valeurs de z

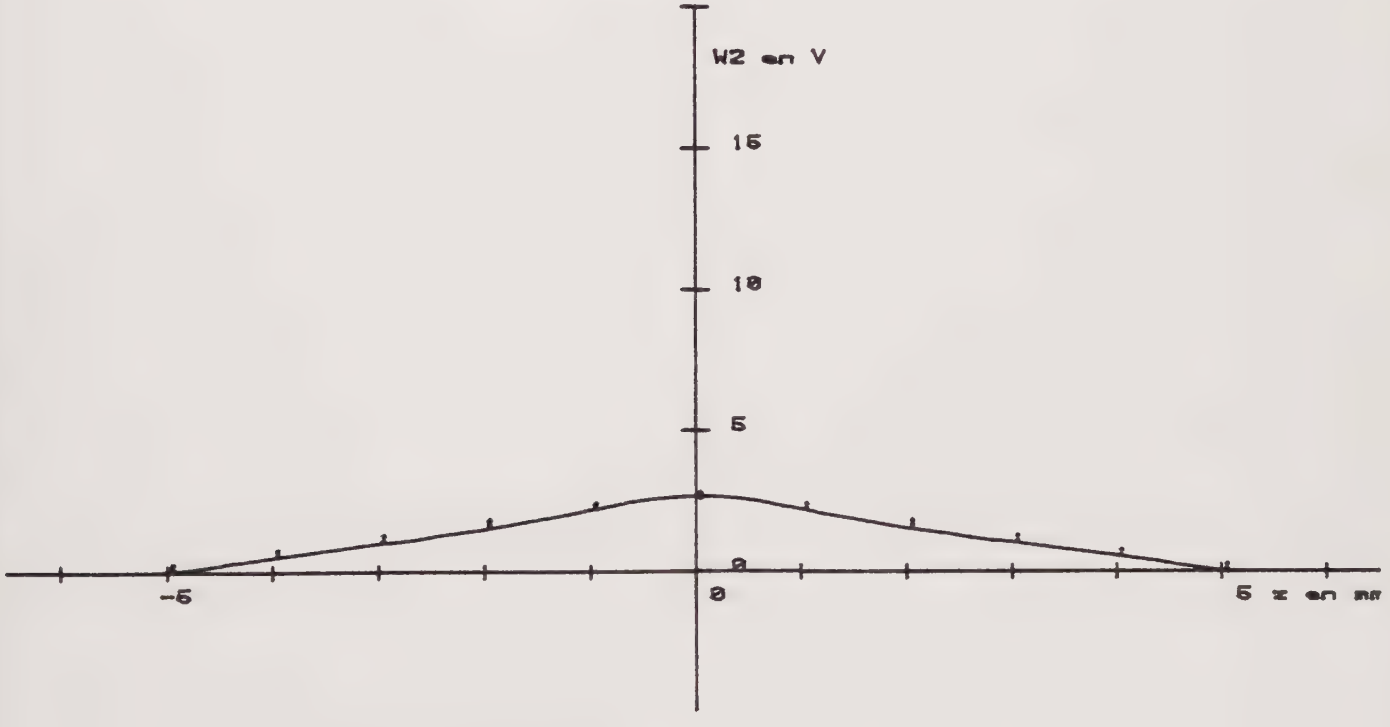


Variation de W1 sur l'axe Oz

Fig.III,9:VARIATIONS DU POTENTIEL W1 SUIVANT LES DIFFERENTS AXES

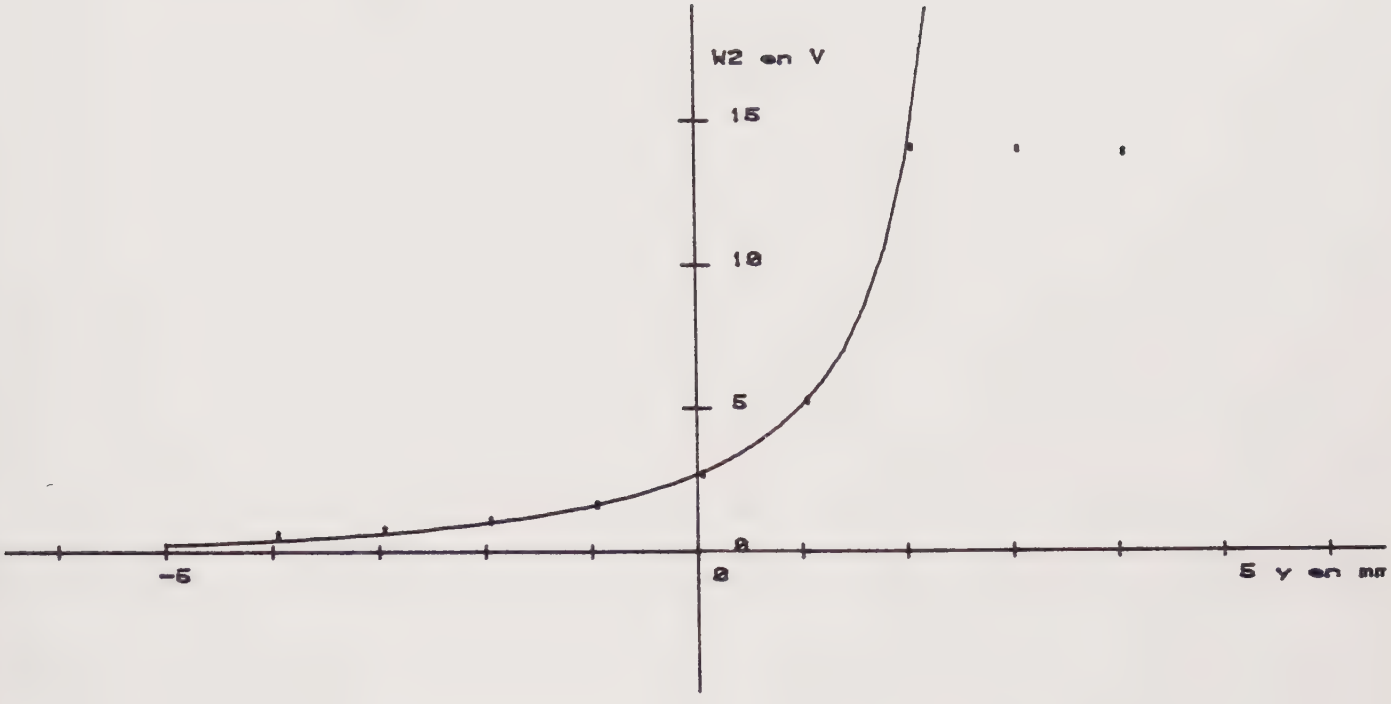


Variation de W2 suivant Oz pour x=0 et y=2

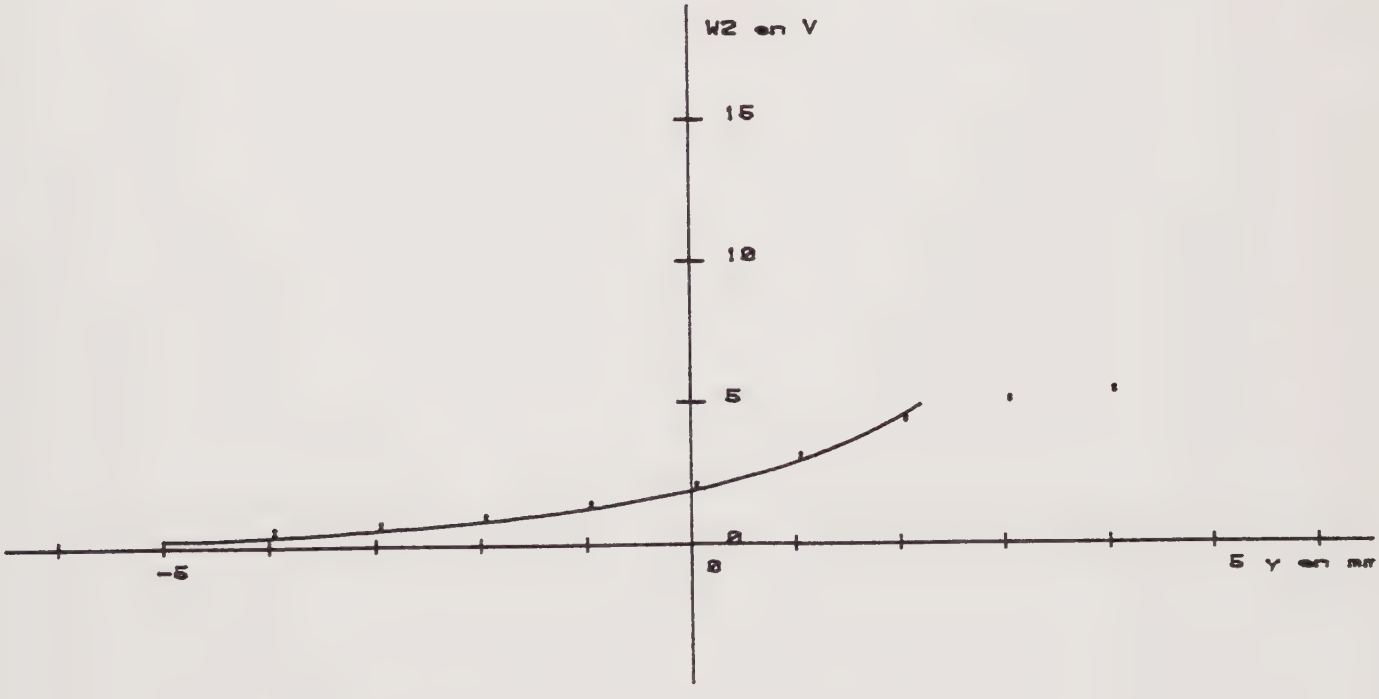


Variation de W2 suivant Oz pour x=0 et y=0

Fig.III,10:VARIATIONS DE W2 SUIVANT L'AXE Oz

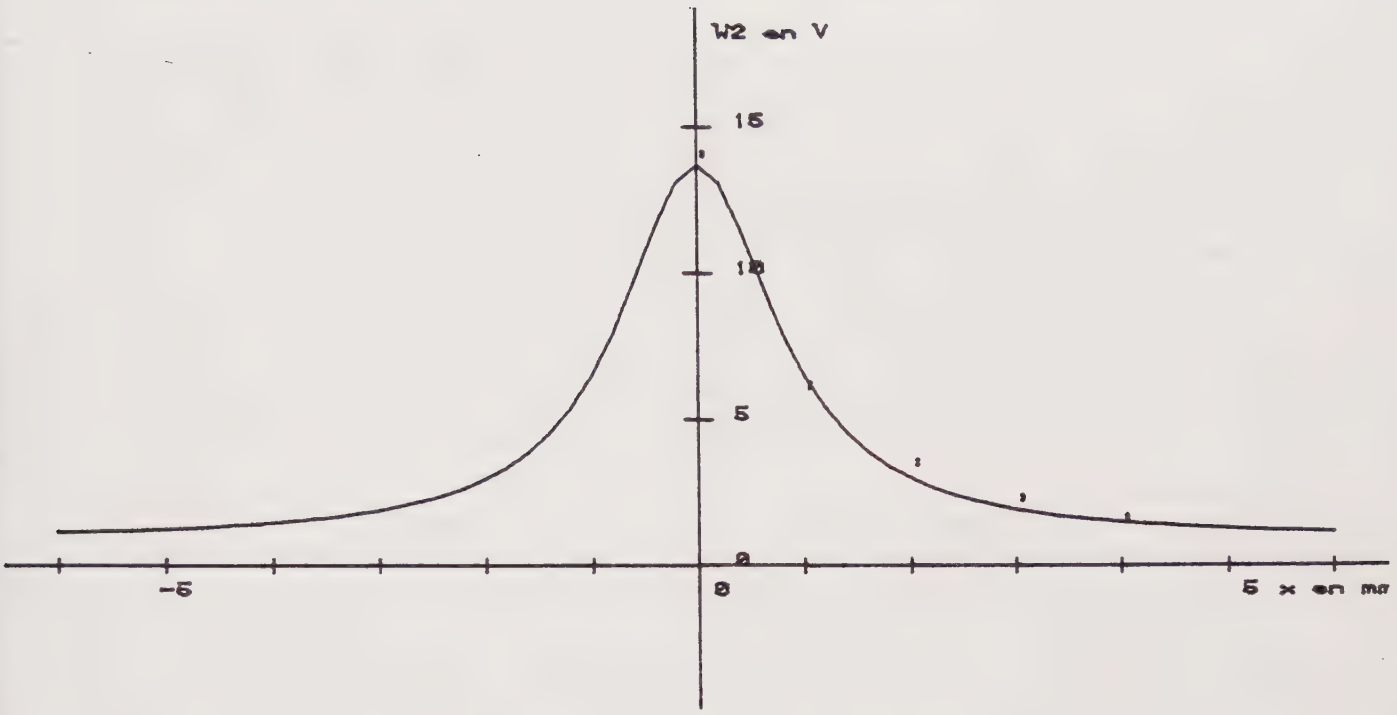


Variation de W2 suivant l'axe Oy pour x=0 et z=0

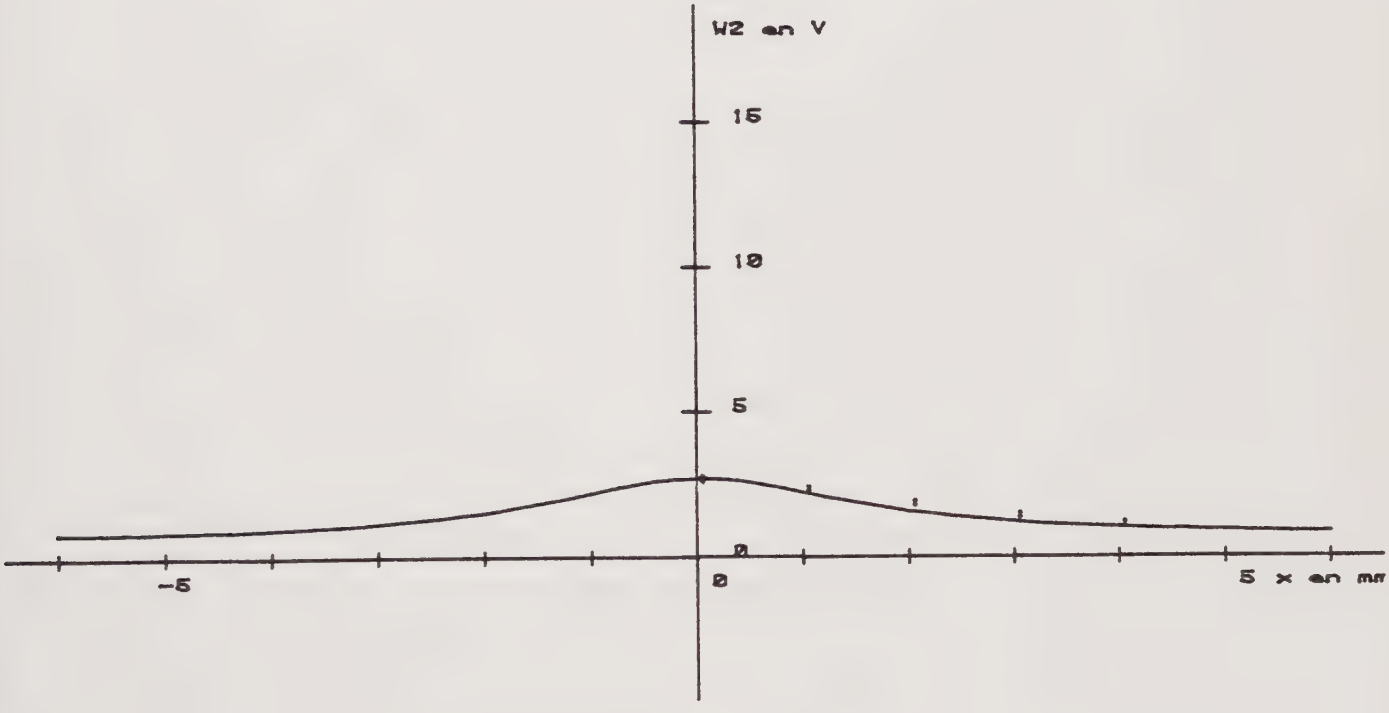


Variation de W2 suivant Oy pour x=1 et z=1

Fig.III,10bis:VARIATIONS DE W2 SUIVANT L'AXE Oy



Variation de W2 suivant l'axe Ox pour y=2 et z=0



Variation de W2 suivant l'axe Ox pour y=0 et z=0

Fig.III,10ter:VARIATIONS DE W2 SUIVANT L'AXE Ox

sur UNIVAC 1110. Dans ce programme (annexe III.7) on n'a pas tenu compte d'éventuelles discriminations angulaires pour simplifier, puisqu'on a vu qu'aux énergies où on travaille il n'y en a pas. Pour s'assurer que l'inhomogénéité du champ ne rend pas faux ce résultat, on réalise un autre programme qui permet de tracer les trajectoires du nombre d'ions que l'on désire. On vérifie sur ces trajectoires (figure III.11) qu'il n'y a pas de discrimination angulaire pour les ions ayant la plus grande énergie cinétique dans notre étude.

Les spectres de temps de vol obtenus diffèrent de ceux obtenus précédemment. La largeur du pic de l'ion fragment ne dépend plus seulement de la valeur de V_3 mais aussi de la position de l'aiguille. Quand on rapproche l'aiguille de l'axe Oz la largeur du pic de l'ion fragment augmente de Δ mais les pics parents et fragments se rapprochent de $\frac{\Delta}{3}$ environ. Par essais successifs pour différentes valeurs de V_3 et de la position de l'aiguille on se rapproche de la valeur expérimentale. Dans le calcul du potentiel par résolution de l'équation de POISSON l'aiguille ne peut être qu'à des distances de 1, 2, 3, 4 mm de l'axe Oz, puisque le maillage a 1 mm d'arête. On peut cependant calculer les spectres de temps de vol pour des positions intermédiaires de l'aiguille en modifiant la position initiale de l'ion sur l'axe Oy de l'aiguille, le potentiel W_1 variant très peu autour de l'axe Oz. C'est ainsi qu'on trouve une bonne concordance entre les spectres expérimentaux sur l'oxygène et les spectres calculés avec la valeur $V_3 = -29$ V et l'aiguille à 2,85 mm (à 0,1 mm près) de l'axe Oz (figure III.12). On constate qu'il existe encore des différences entre les formes des spectres obtenus mais elles dépendent maintenant du spectre considéré. Ces différences peuvent être expliquées, comme on le verra dans la quatrième partie, par des facteurs déjà envisagés, mais aussi par des raisons de distribution angulaire. Tous les spectres calculés jusqu'ici l'ont été en supposant une distribution isotrope. Voyons comment ils sont modifiés dans le cas d'autres distributions.

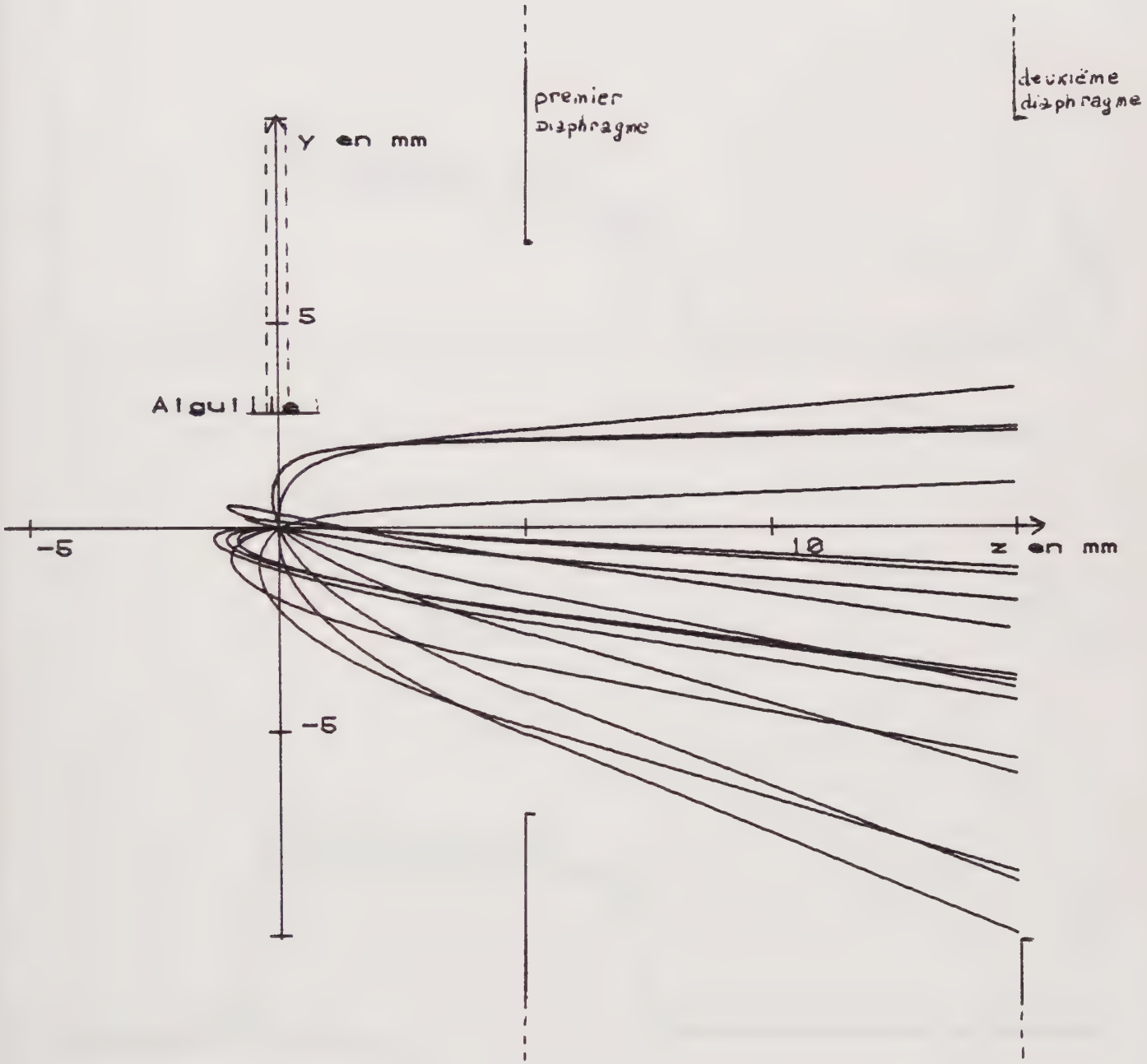


Fig.III,11:TRAJECTOIRES D'IONS D'ENERGIE DE 3 eV DANS yOz

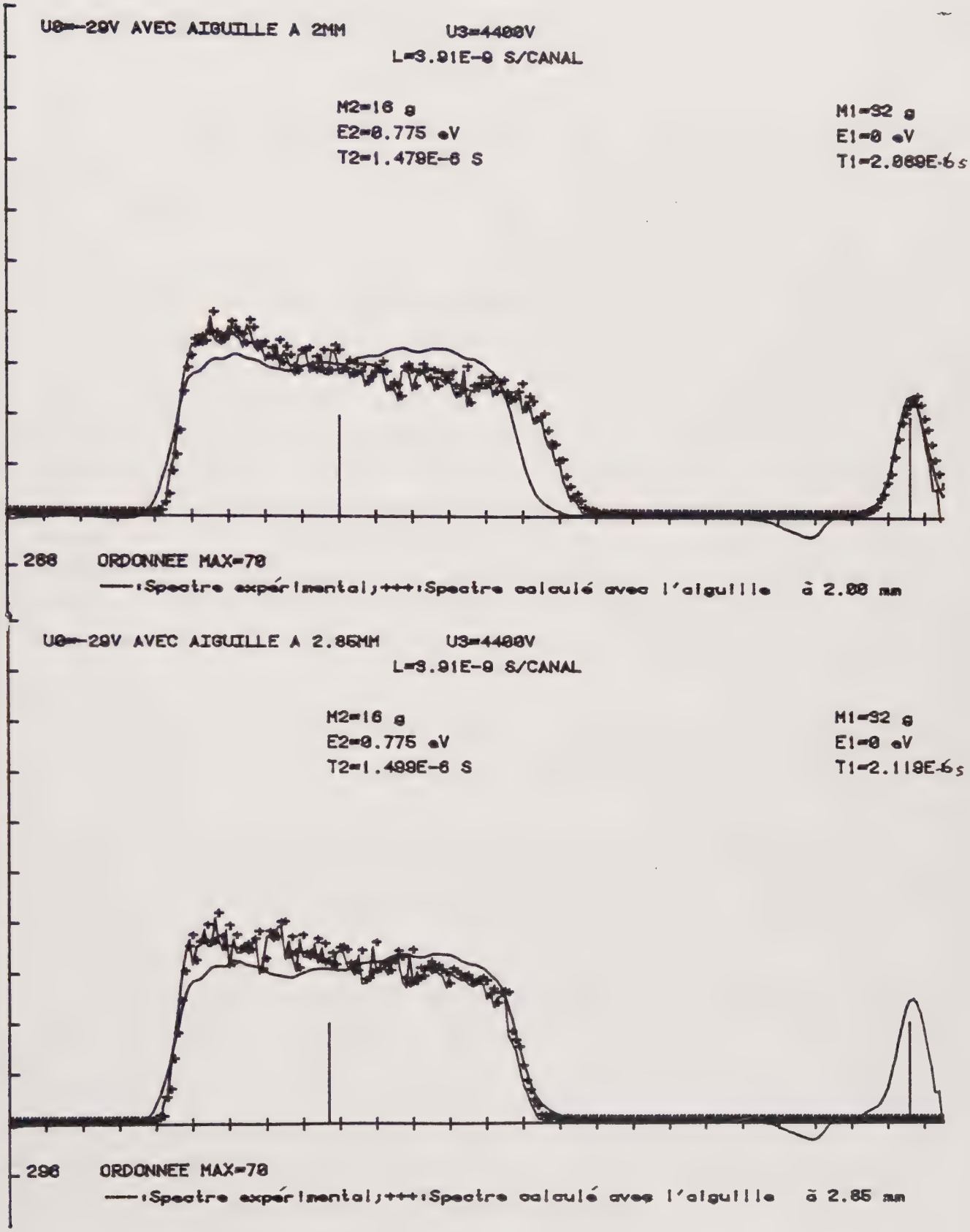


Fig.III,12:TEMPS DE VOL DES IONS CALCULES AVEC LA PERTURBATION DE L'AIGUILLE

8. PHENOMENES DE DISTRIBUTION ANGULAIRE

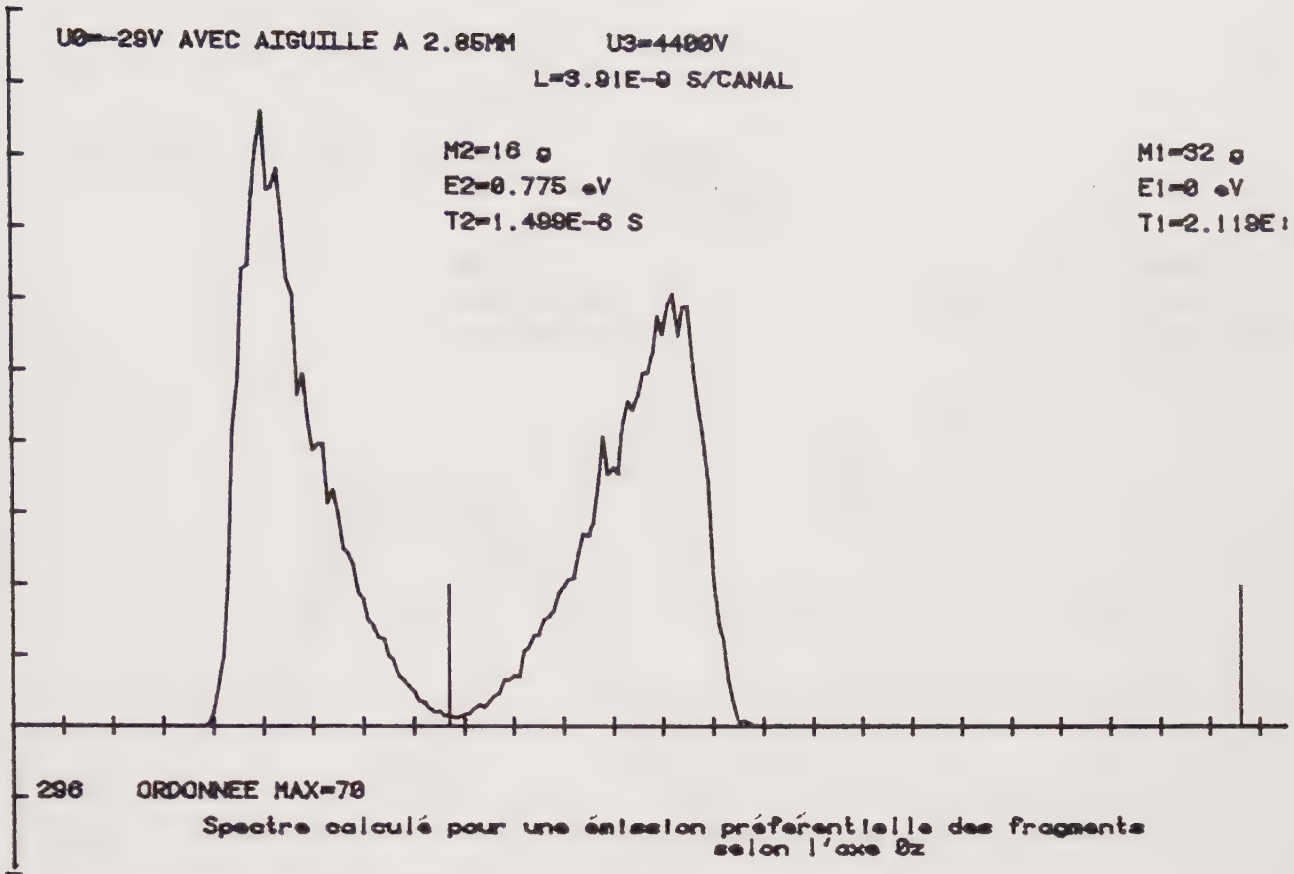
Le rayonnement synchrotron émis par l'anneau de stockage ACO est polarisé elliptiquement dans le plan yOz perpendiculaire à la direction de propagation Ox ; il est polarisé à environ 60 % selon l'axe Oz. Différentes distributions angulaires sont donc possibles. Ce sont des combinaisons linéaires des quatre distributions élémentaires qui correspondent à des émissions parallèle à Oz, perpendiculaire à Oz, parallèle à Oy et perpendiculaire à Oy. Nous pouvons voir facilement comment sont modifiés les spectres de temps de vol dans le cas de ces distributions à partir du calcul fait pour une distribution isotrope. Plutôt que de modifier le choix initial des paramètres angulaires pour chaque trajectoire, il est plus facile de pondérer la contribution de chaque trajectoire. On appelle G la matrice telle que G(I) est le nombre de trajectoires qui correspondent à un temps de vol dans le canal I. On écrivait pour une nouvelle trajectoire correspondant à I : G(I) = G(I) + 1. On écrira maintenant :

$G(I) = G(I) + \cos^2\theta$ pour une distribution en $\cos^2\theta$

$G(I) = G(I) + \sin^2\theta$ pour une distribution en $\sin^2\theta$

Les spectres de temps de vol ainsi calculés sont présentés figures III.13, III.13bis, dans le cas d'un ion d'énergie 0,78 eV. Ils seront utilisés pour l'analyse spectre par spectre faite dans la quatrième partie.

Avant de passer à l'analyse systématique étudions encore quelques détails des spectres de temps de vol.



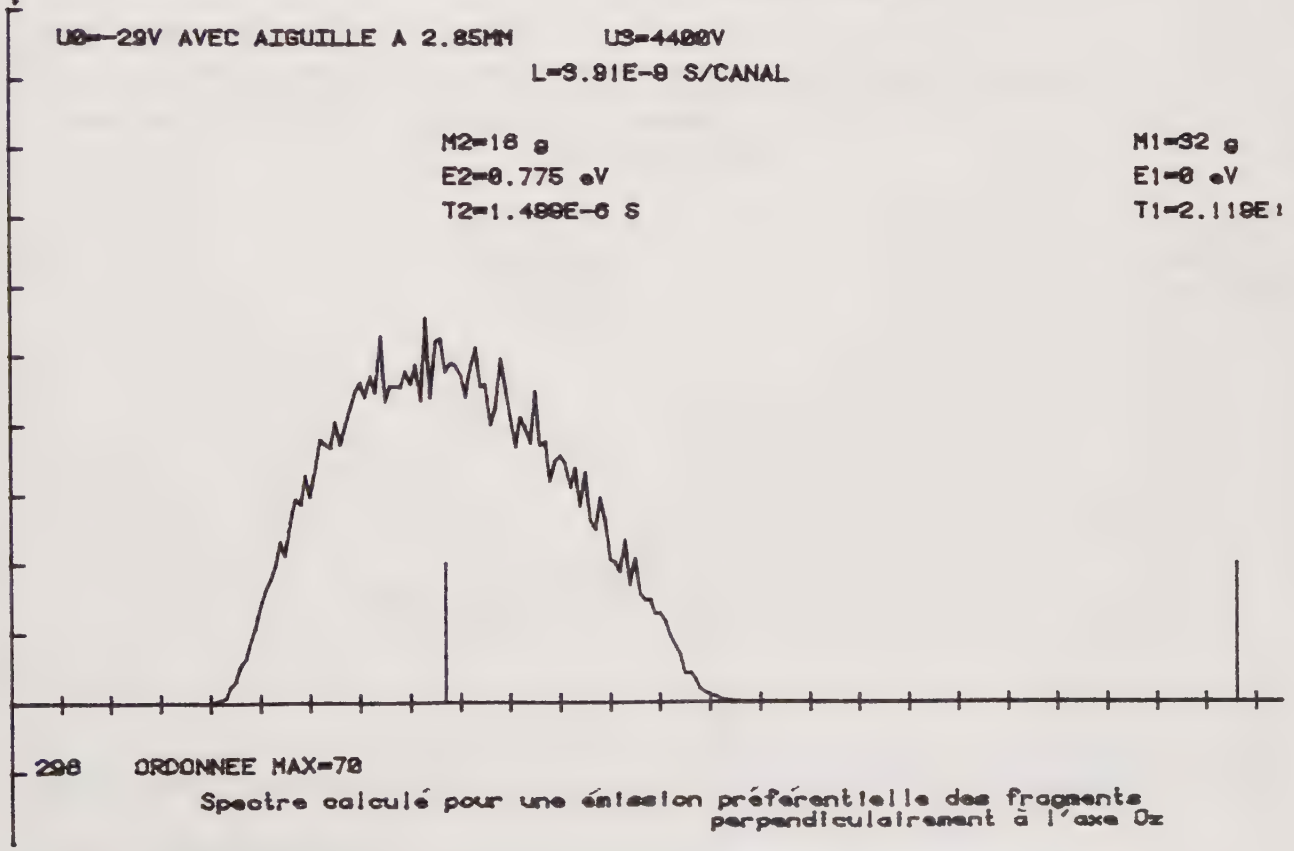


Fig.III,13:EFFETS DE LA DISTRIBUTION ANGULAIRE SUR LES SPECTRES

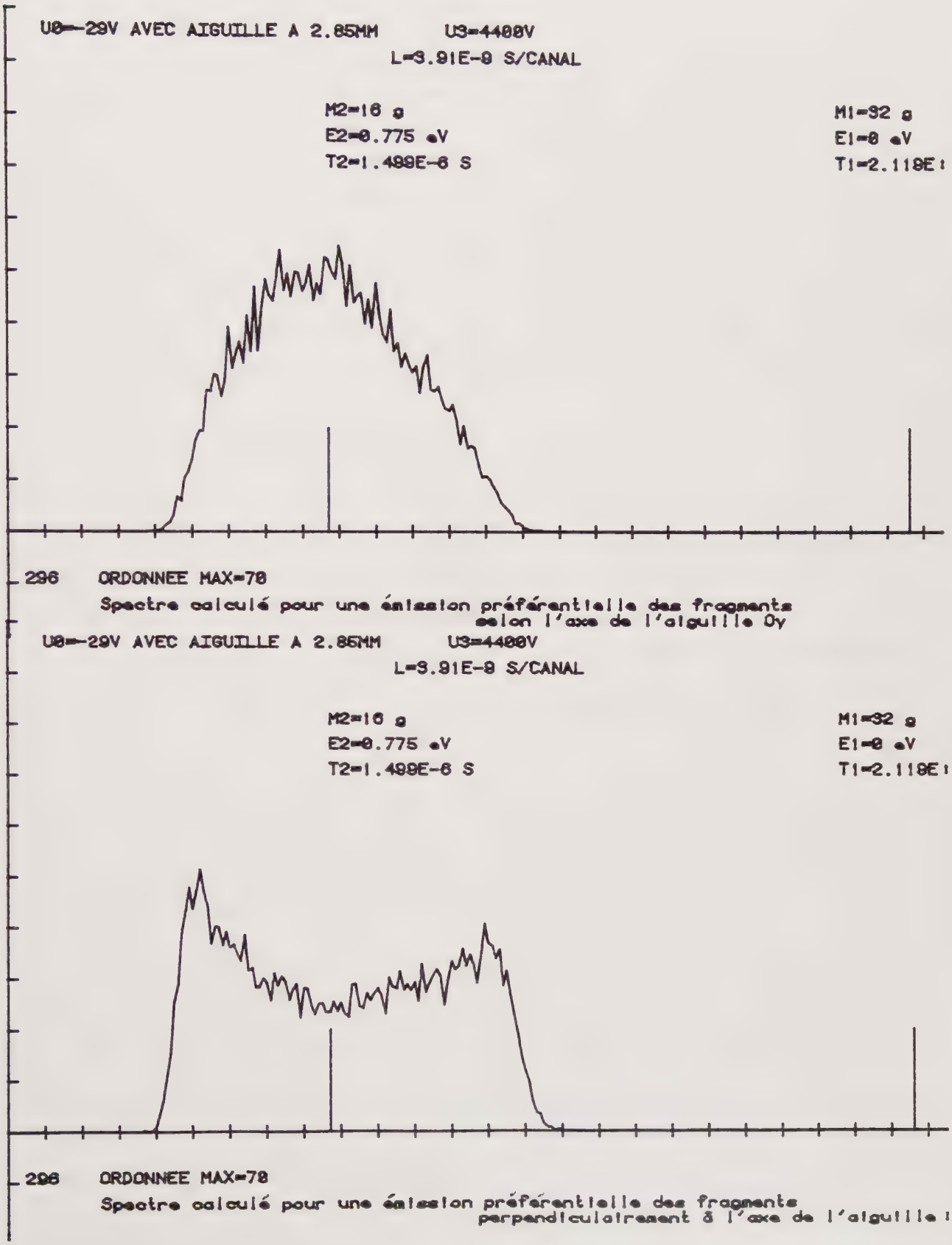
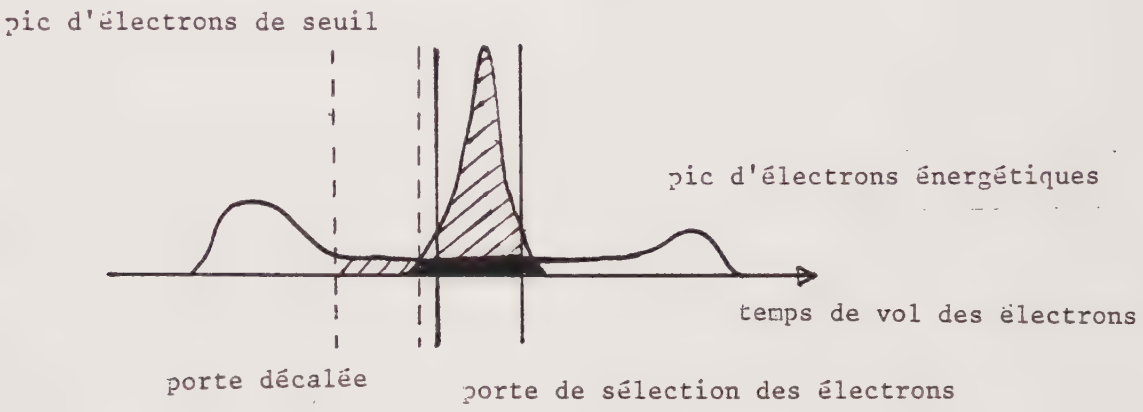


Fig.III,13bis:EFFETS DE LA DISTRIBUTION ANGULAIRE SUR LES SPECTRES

9. CONTRIBUTION DES ELECTRONS CHAUDS

Sur tous les spectres il apparait un pic plus ou moins important de l'ion parent. Il est intéressant de connaître la hauteur de ce pic pour savoir si la dissociation est partielle ou totale. Dans le cas d'une dissociation totale le pic parent ne disparait pas complètement car les électrons énergétiques non discriminés ou "électrons chauds" formés avec des ions parents peuvent engendrer des signaux "start". Pour évaluer la contribution de ces électrons chauds on enregistre des spectres de temps de vol dans des conditions expérimentales particulières : on décale légèrement la porte de sélection des électrons comme indiqué ci-dessous :



Les coïncidences enregistrées sont alors dues à des ions formés avec des électrons énergétiques. On peut par extrapolation connaître la contribution des électrons chauds dans les spectres de temps de vol.

Pour mener à fond cette étude sur la dissociation partielle ou totale il serait nécessaire de connaître la variation du nombre d'ions détectés au cours du temps au cours de l'enregistrement des spectres correspondant aux différentes positions de la porte. Ce relevé, qui n'apparaissait pas utile en première analyse, n'a pas été fait systématiquement. On ne donnera donc ici aucun résultat sur ce point.

On étudiera donc dans la suite uniquement la forme du pic des ions fragments qui donne des informations sur les limites atteintes, les rapports de branchement entre ces limites et les distributions angulaires des ions émis.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA PHOTOIONISATION DISSOCIATIVE DE LA MOLECULE D'OXYGENE

Avant d'étudier par la méthode exposée au Chapitre III les spectres expérimentaux enregistrés en décembre 1980 en vue de préciser et de compléter les résultats déjà obtenus au cours d'expériences précédentes par GUYON et al. [2], nous allons faire une revue bibliographique des connaissances sur la photoionisation dissociative de l'oxygène.

A. REVUE DES CONNAISSANCES SUR LA PHOTOIONISATION DE O_2

A.1. IONISATION OU AUTOIONISATION DE LA MOLECULE D'OXYGENE

Dans une transition dipolaire électrique, ce qui est le cas au cours de l'absorption d'un photon, les règles de sélection sur la symétrie des états final et initial sont, si le couplage spin-orbite est faible (cas B de HUND) :

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$u \leftrightarrow g$$

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$$

En outre, si les états sont décrits par des mélanges de configurations électroniques, seules les transitions monoélectroniques sont permises.

L'état fondamental de la molécule d'oxygène est l'état $X^3\Sigma_g^-$. La configuration électronique essentielle de cet état est :

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$$

Suivant la composition des spins dans les orbitales π_g cette configuration donne aussi les états voisins $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$.

L'absorption d'un photon par la molécule d'oxygène prise dans son état fondamental conduit donc aux états possibles $^3\Sigma_u^-$ ou $^3\Pi_u$:

$$O_2(^3\Sigma_g^-) \xrightarrow{h\nu} O_2^* \ (^3\Pi_u \text{ ou } ^3\Sigma_u^-)$$

Dans le domaine d'énergie où nous travaillons (18 à 35 eV) cet état excité se situe dans le continuum d'ionisation. Deux cas sont à envisager, celui de l'ionisation et celui de l'autoionisation.

Premier cas : l'électron excité est dans un état du continuum. Pour une grande distance de l'électron au noyau chargé positivement la fonction d'onde de l'état atteint peut s'écrire comme le produit de la fonction d'onde de l'ion résiduel O_2^+ et de l'onde partielle associée à l'électron éjecté. Les règles sur les produits de symétrie permettent de connaître la symétrie des ions formés. Les états atteints par excitation monoélectronique à partir du fondamental sont rassemblées ci-dessous :

Etat de l'ion	Symétrie de l'ion résiduel	Electron ionisé	Symétries possibles de l'électron envoyé dans le continuum
X	$^2\Pi_g$	$(1\pi_g)^{-1}$	$^2\sigma_u$, $^2\pi_u$, $^2\delta_u$
a, A, III $^2\Pi_u$	$^{2,4}\Pi_u$	$(1\pi_u)^{-1}$	$^2\sigma_g$, $^2\pi_g$, $^2\delta_g$
b, B	$^{2,4}\Sigma_g^-$	$(3\sigma_g)^{-1}$	$^2\sigma_u$, $^2\pi_u$
c	$^4\Sigma_u^-$	$(2\sigma_u)^{-1}$	$^2\sigma_g$, $^2\pi_g$

Remarque : Les états X, a, A, b, B et C ne sont pas tous bien représentés par la configuration électronique obtenue en arrachant un électron respectivement $1\pi_g$, $1\pi_u$, $3\sigma_g$ et $2\sigma_u$ à la configuration électronique de l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$. Il faut aussi considérer des configurations multi-excitées. En particulier l'état $A^2\Pi_u$ est mal représenté par la configuration obtenue en arrachant un électron $1\pi_u$ à la configuration de l'état fondamental. Le calcul de Dixon et Hull [3] montre que cette configuration est également représentative de deux autres états $^2\Pi_u$: $II^2\Pi_u$ et $III^2\Pi_u$. La base utilisée pour représenter ces trois états est :

$$|^2\Pi_u\rangle_1 = |(\pi_u)^3, ^2\Pi_u\rangle|(\pi_g)^2, ^3\Sigma_g^-\rangle$$

$$|^2\Pi_u\rangle_2 = |(\pi_u)^3, ^2\Pi_u\rangle|(\pi_g)^2, ^1\Delta_g\rangle$$

$$|^2\Pi_u\rangle_3 = |(\pi_u)^3, ^2\Pi_u\rangle|(\pi_g)^2, ^1\Sigma_g^+\rangle$$

Les trois états $^2\Pi_u$ s'écrivent dans cette base :

$$|A^2\Pi_u\rangle = a_{11}|^2\Pi_u\rangle_1 + a_{12}|^2\Pi_u\rangle_2 + a_{13}|^2\Pi_u\rangle_3$$

$$|II^2\Pi_u\rangle = a_{21}|^2\Pi_u\rangle_1 + a_{22}|^2\Pi_u\rangle_2 + a_{23}|^2\Pi_u\rangle_3$$

$$|III^2\Pi_u\rangle = a_{31}|^2\Pi_u\rangle_1 + a_{32}|^2\Pi_u\rangle_2 + a_{33}|^2\Pi_u\rangle_3$$

Le calcul de Dixon et Hull montre que a_{11} est très différent de 1 alors que a_{31} est très différent de 0. Ces résultats ont été confirmés par les travaux expérimentaux de Gardner et Samson [4] qui ont observé par spectroscopie photoélectronique une bande continue attribuée à l'état dissociatif $III^2\Pi_u$; l'excitation monoélectronique vers l'état $III^2\Pi_u$ est ainsi loin d'être négligeable.

Deuxième cas : L'électron excité est dans une orbitale de Rydberg. Toutes les séries de Rydberg de multiplicité triplet convergeant vers les états vus ci-dessus peuvent être atteintes par excitation monoélectronique et sont responsable des structures observées dans les spectres de photoabsorption. Un état ainsi formé peut se désexciter de différentes façons : fluorescence, fragmentation en neutres ou autoionisation. Dans ce dernier cas l'état de Rydberg passe par transition non radiative dans le continuum d'ionisation pour former un ion et un électron. L'électron ainsi éjecté peut avoir différentes énergies; en particulier lorsque son énergie est nulle on détecte un électron de seuil. Quant à l'ion sa configuration électronique peut différer de celle de l'état fondamental de l'oxygène par deux spins-orbitales ; la distribution des niveaux électroniques et vibrationnelles des ions formés par autoionisation diffère ainsi de celle obtenue par ionisation directe. C'est pourquoi le spectre de photoélectrons [4] obtenu en utilisant la raie de résonance de l'hélium II diffère du spectre de photoélectrons de seuil [15] obtenu dans notre équipe par variation de la longueur d'onde de la lumière ionisante (figure IV.3). En particulier les niveaux vibrationnels v = 4, v = 5 et v = 6 de l'état $B^2\Sigma_g^-$ peu peuplés par ionisation directe le sont par autoionisation, ce qui est intéressant pour l'étude de la dissociation de cet état à des énergies supérieures à celle de la deuxième limite $O(^1D) + O^+(^4S^o)$. Cette étude est faite au paragraphe B.

Après avoir résumé les processus d'obtention de l'ion moléculaire O_2^+, voyons quels en sont les états connus.

A.2. COURBES DE POTENTIEL DES ETATS DE L'ION O_2^+

L'ensemble des travaux réalisés jusqu'en 1971 sur la molécule d'oxygène et ses ions a été rassemblé par Krupenie[5] dans une étude critique de grand intérêt. Auparavant Gilmore [6] avait rassemblé un grand nombre d'informations sur les courbes d'énergie potentielle de O_2 et de ses ions. La connaissance de l'ion moléculaire O_2^+ a été permise par l'accumulation de très nombreux résultats qui ont été obtenus soit par la spectroscopie optique (observations de séries de Rydberg ou de transitions radiatives), soit par des méthodes indirectes (photoionisation, collisions électroniques, photodissociation, spectroscopie de photoélectrons).

La photoionisation a permis de mesurer le premier potentiel d'ionisation de O_2 vers O_2^+ $X^2\Pi_g$; il est égal à 12.059 ± 0.001 eV. La convergence des séries de Rydberg a mis en évidence les états $b^4\Sigma_g^-$, $B^2\Sigma_g^-$, $c^4\Sigma_u^-$, $C^2\Delta_g$ de O_2^+. L'observation de systèmes de bandes vibrationnelles a permis de déterminer les états $A^2\Pi_u$ et $a^4\Pi_u$. La spectroscopie de photoélectrons (Samson[7]) et de photoélectrons de seuil (Guyon et al.[8]) a apporté des informations supplémentaires notamment sur la structure vibrationnelle des états $X^2\Pi_g$, $a^4\Pi_u$, $A^2\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$ et $B^2\Sigma_g^-$ (Edqvist[9]). Ainsi à partir des expériences réalisées il a été possible de bien connaître les états électroniques atteints par excitation monoélectronique de la molécule d'oxygène dans son état fondamental. Ces états ($X^2\Pi_g$, $a^4\Pi_u$, $A^2\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$, $B^2\Sigma_g^-$, $c^4\Sigma_u^-$) sont représentés sur la figure IV.1, ainsi que les limites auxquelles ils sont corrélés. L'état dissociatif $III^2\Pi_u$ observé à 23,70 eV[4] est représenté en pointillés car il est mal connu expérimentalement du fait même qu'il est dissociatif.

De plus, certains états dissociatifs diexcités comme $f^4\Pi_g$ et $d^4\Sigma_g^+$ ont été observés et analysés par photodissociation ou photoprédissociation (Moseley, Durup et al. [10]).

Voyons comment se fait la dissociation de l'ion diatomique O_2^+.

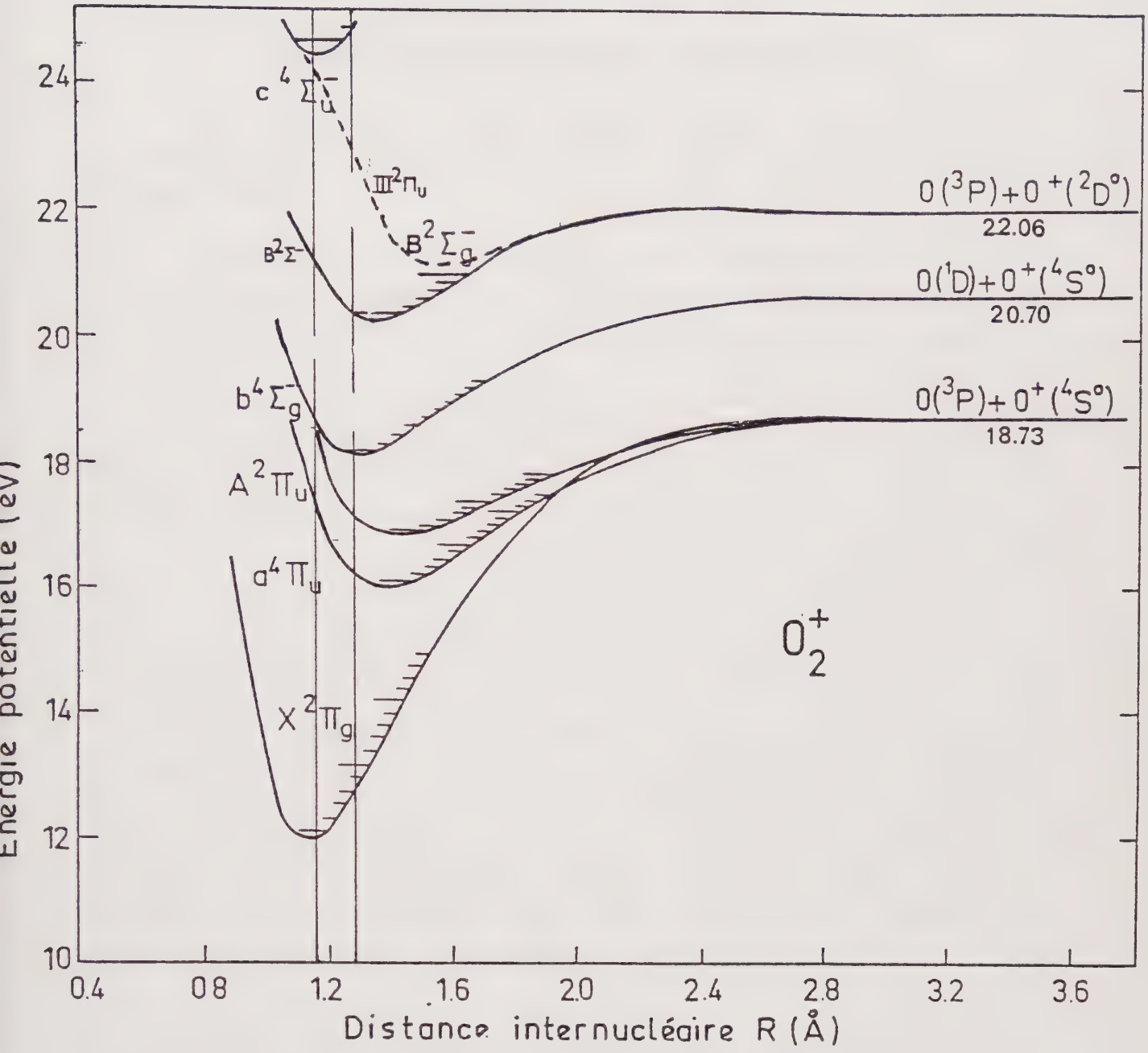


Fig.IV.1:COURBES DE POTENTIEL DES ETATS CONNUS EXPERIMENTALEMENT

A.3. DISSOCIATION OU PREDISSOCIATION DE L'ION O_2^+

Dans le cas de la dissociation directe (état dissociatif ou continuum de vibration) la limite atteinte est celle corrélée à l'état atteint.

Dans le cas de la prédissociation d'autres limites peuvent être atteintes. Pour qu'un niveau discret d'un état électronique puisse être prédissocié il doit satisfaire certaines conditions :

(1) il doit être couplé avec le continuum d'un état électronique qui puisse le prédissocier. Les règles de sélection dépendent du type de couplage qui intervient, radial, spin-orbite ou rotationnel ; elles se résument en : $\Delta J = 0$

$g \leftrightarrow g$ et $u \leftrightarrow u$

$\Delta\Omega = 0, \pm 1$

(2) son énergie doit être au moins égale à celle de la limite de dissociation de l'état en question.

(3) la prédissociation obéit au principe de Franck-Condon : la position des noyaux ne varie pas beaucoup au moment de la transition, c'est donc au point d'intersection des deux états électroniques que la prédissociation a la plus grande probabilité de se produire (excepté dans le cas du couplage radial pour lequel la transition entre deux états adiabatiques de même symétrie est induite par le mouvement des noyaux).

Pour expliquer la prédissociation d'un état il est donc nécessaire de connaître les états auxquels il peut être couplé et leurs différentes limites. On utilisera dans ce but les états adiabatiques calculés par Beebe et al.[11]. Les valeurs calculées présentent des décalages par rapport aux valeurs expérimentales, quant aux énergies des limites et à la profondeur des états liés par exemple.

En calant la première limite calculée sur la première limite observée les écarts obtenus sont les suivants :

Limite	E^{abs}_{exp}(eV)	E^{rel}_{exp}(eV)	Ecart expérimental entre deux limites voisines	E^{rel}_{cal}(eV)	Ecart calculé entre deux limites voisines
$O(^3P)+O^+(^4S^o)$	18.733	0		0	
			1.967		2.709
$^1D + {}^4S^o$	20.700	1.967		2.709	
			1.358		1.355
$^3P + {}^2D^o$	22.058	3.325		4.064	
			0.865		0.953
$^1S + {}^4S^o$	22.923	4.190		5.017	
			0.827		0.534
$^3P + {}^2P^o$	23.750	5.017		5.551	
			0.275		1.222
$^1D + {}^2D^o$	24.025	5.292		6.773	

En dehors des deux limites extrêmes les positions relatives calculées des différentes limites sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. On utilisera dans la suite les courbes de potentiel des états calculés pour connaitre les positions des intersections possibles.

L'ionisation dissociative de la molécule d'oxygène a été étudiée dès 1934 par impact électronique par Lozier[19] en analysant l'énergie cinétique des ions sans toutefois identifier de façon certaine les états de l'ion. L'utilisation de l'impact photonique par Doolittle[20] en 1968 et l'obtention de spectres de photoélectrons par Samson[4] ont permis d'attribuer la distribution en énergie des fragments à la dissociation probable des états $B^2\Sigma_g^-$, $c^4\Sigma_u^-$ et $III^2\Pi_u$. C'est Eland[21] qui a permis d'observer sélectivement la prédissociation de chacun des niveaux vibrationnels de B vers la limite $O(^3P) + O^+(^4S^o)$ par la méthode de coïncidences photoélectron-photoion en utilisant la raie de résonance de l'hélium. Plus récemment, Guyon et al.[2] appliquant la méthode d'Eland à des électrons de seuil ont observé la prédissociation de l'état $b^4\Sigma_g^-$ et confirmé la prédissociation des états B, c et $III^2\Pi_u$. La spectroscopie de photofragments[10] a confirmé simultanément les résultats obtenus sur l'état $b^4\Sigma_g^-$.

Nous allons maintenant étudier plus précisément la dissociation ou prédissociation de certains états à partir des spectres de coïncidences récemment obtenus.

B. ANALYSE DES SPECTRES EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR L'ION MOLECULAIRE O_2^+ ET INTERPRETATION DES RESULTATS

Le domaine d'énergie plus spécialement étudié par nous s'étend de 20 à 25 eV ; on a reporté sur la figure IV.2, les énergies auxquelles nous avons travaillé. Suivant l'endroit du spectre de photoélectrons de seuil où nous nous plaçons le temps d'accumulation requis pour avoir une bonne statistique s'étend de 30 mn à 2 h. Nous allons étudier les spectres corrigés des fausses coïncidences par ordre d'énergie croissante.

B.1. Etat $B^2\Sigma_g^-$

Le spectre de photoélectrons de seuil (figure IV.3) révèle la structure vibrationnelle de cet état. Les niveaux observés vont de v = 0 à v = 6 et correspondent aux niveaux accessibles dans la région de Franck Condon. L'anomalie observée pour v = 4 se retrouve sur le spectre de photoionisation totale (figure IV.3) : elle est due à l'autoionisation d'états de Rydberg qui donnent des résonances de différents types présentant des profils de Fano[12] que nous ne développerons pas. L'état B est prédissocié et se dissocie vers la limite $O(^3P) + O^+(^4S^o)$. Ce résultat a été obtenu par Eland[21] et confirmé par Guyon et al.[2]. Ces derniers avaient de plus observé la dissociation du niveau v = 4 vers la limite $O(^1D) + O^+(^4S^o)$. Nous avons donc repris cette étude pour confirmer ce résultat non publié.

a) $B^2\Sigma_g^-(v=0)$ à 20,28 eV

Le spectre correspondant a servi de support à l'exposé de l'étude décrite au chapitre III (voir figures III.4 et suivantes). La largeur du pic de l'ion fragment O^+ correspond bien à l'énergie acquise au cours de la dissociation vers la première limite $O(^3P) + O^+(^4S^o)$ à 18,73 eV. La différence observée entre le spectre expérimental et le spectre calculé (figure III.12) peut être expliquée par une métastabilité de l'ion. Les spectres de la figure III.5, établis dans l'hypothèse du champ constant, montrent que la métastabilité déforme le pic de l'ion fragment en surélevant et en élargissant la partie droite du spectre. La

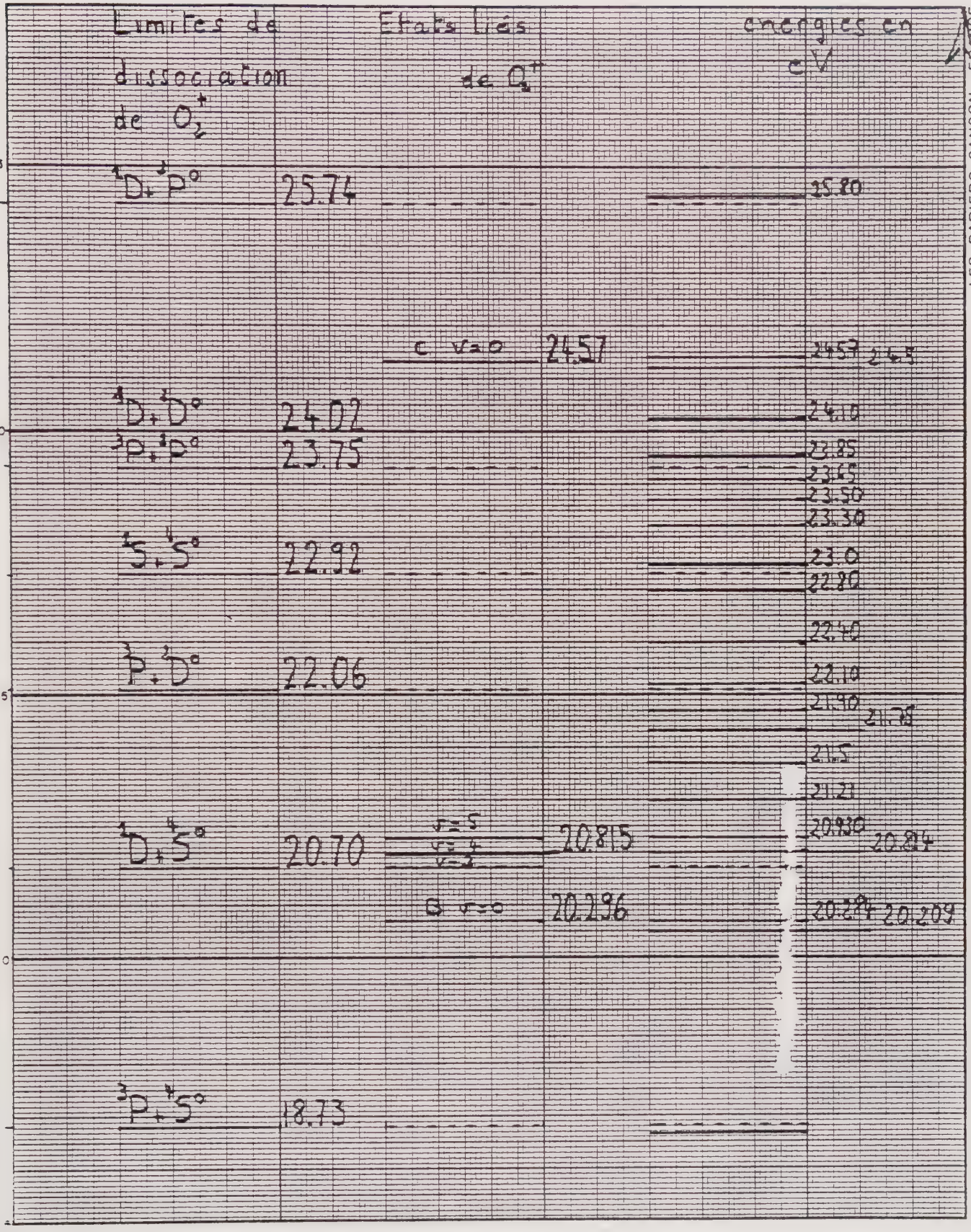
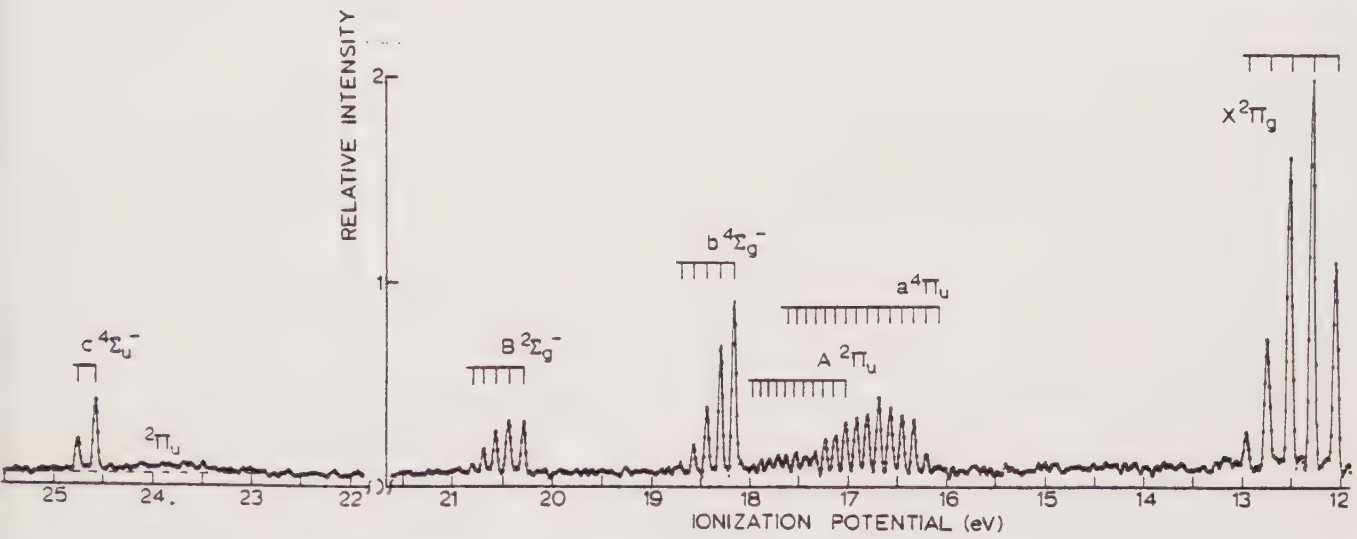
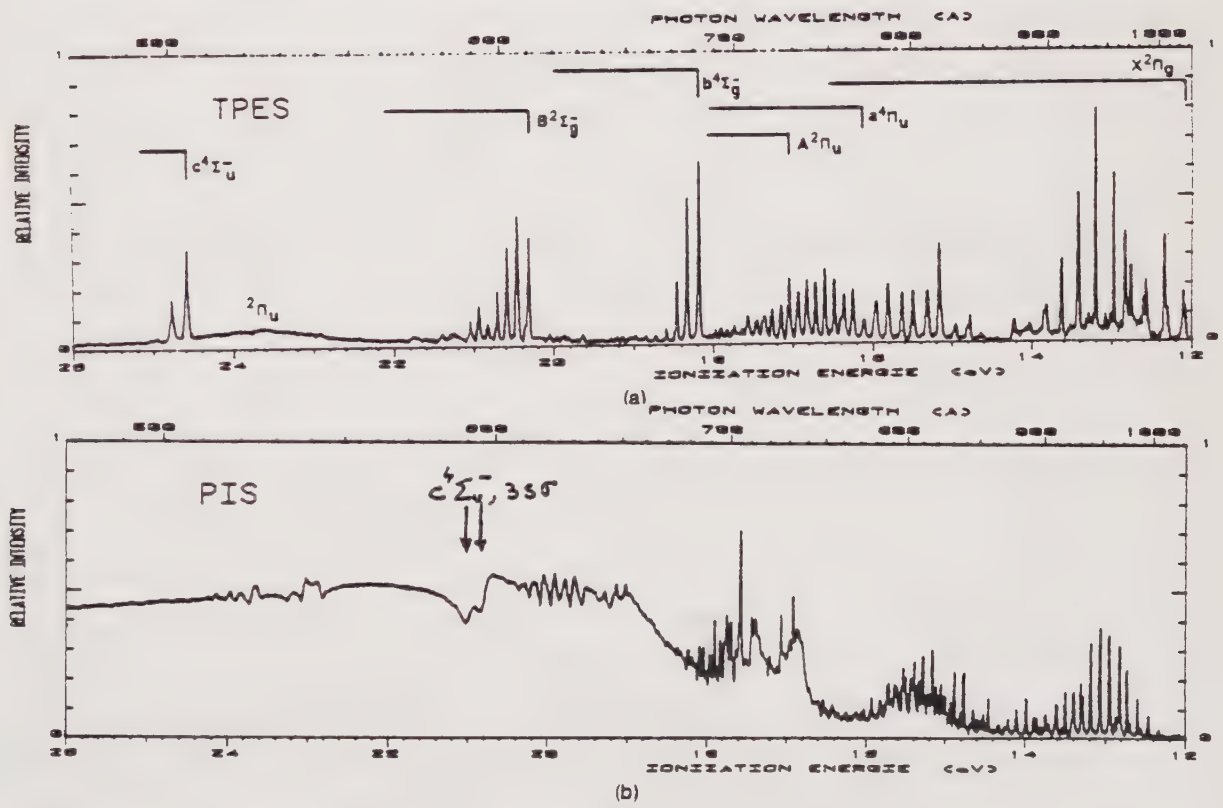


Fig.IV.2: LIMITES DE DISSOCIATION DE O_2^+ ET VALEURS EXPERIMENTALES



Spectre de photoelectrons obtenu avec la raie de resonance de He.



a: Spectre de photoelectrons de seuil

b: Spectre de photoionisation totale

Fig.IV.3: SPECTRES DE PHOTOELECTRONS ET DE PHOTOIONISATION TOTALE

déformation est très sensible pour des durées de vie comprises entre 50 et 500 ns. Dans le cas étudié la durée de vie est ainsi évaluée à 70 ns ± 25 ns, évaluation qui n'avait pu être faite jusqu'à présent par manque d'analyse quantitative.

Sous B v = 0, le spectre enregistré montre toujours l'existence de la dissociation vers la première limite. Elle est due à l'autoionisation des séries de Rydberg convergeant vers l'état B.

b) $B^2\Sigma_g^-$(v=4) à 20,81 eV

Le spectre de temps de vol (figure IV.4) montre que la deuxième limite de dissociation est atteinte à partir de ce niveau à 20,81 eV qui est situé juste au dessus. Le rapport de branchement entre les deux limites de dissociation est de 9:1 en faveur de la première limite pour laquelle la métastabilité observée pour v = 0 est toujours visible. On voit aussi la métastabilité dans le cas de la dissociation vers la deuxième limite, la petite bosse observée étant déformée par rapport à celle calculée.

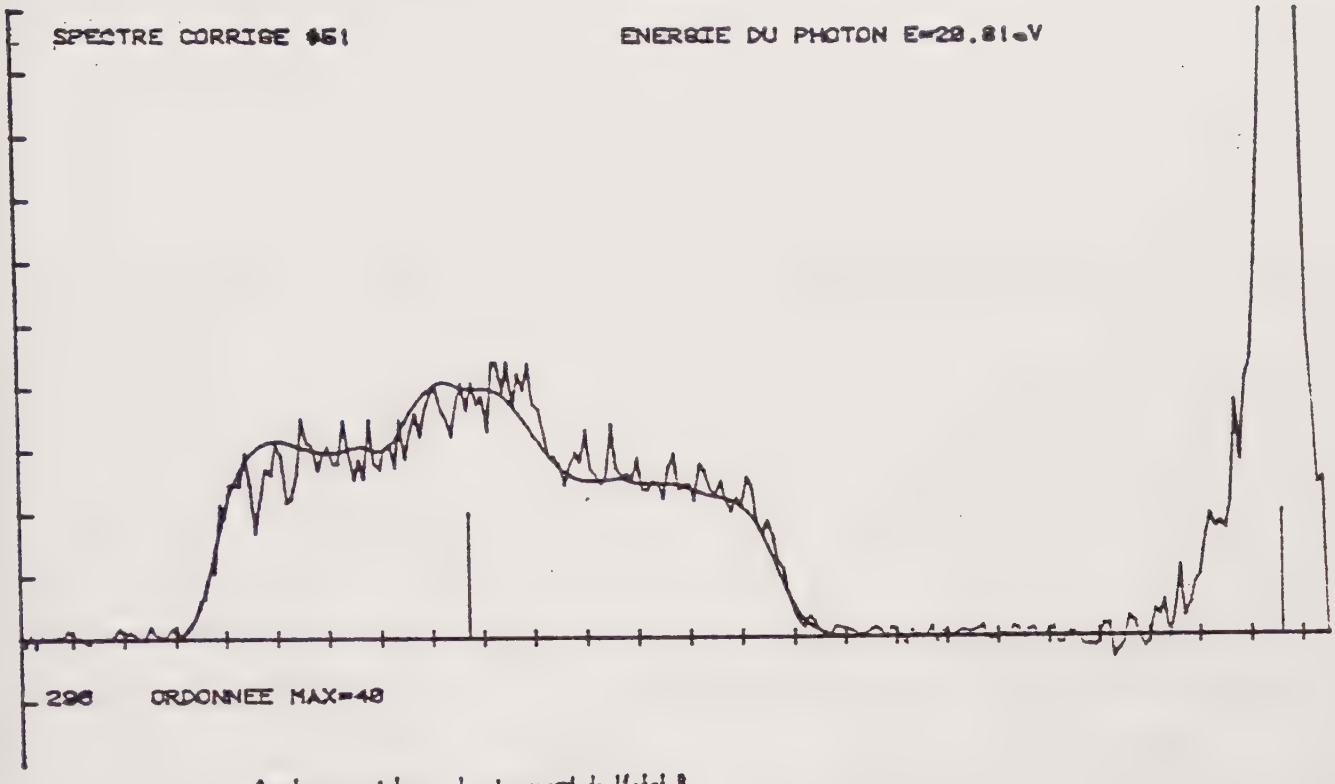
c) $B^2\Sigma_g^-$(v=5) à 20,93 eV

La bosse associée à la deuxième limite a complètement disparue.La métastabilité est toujours apparente sur la dissociation vers la première limite.

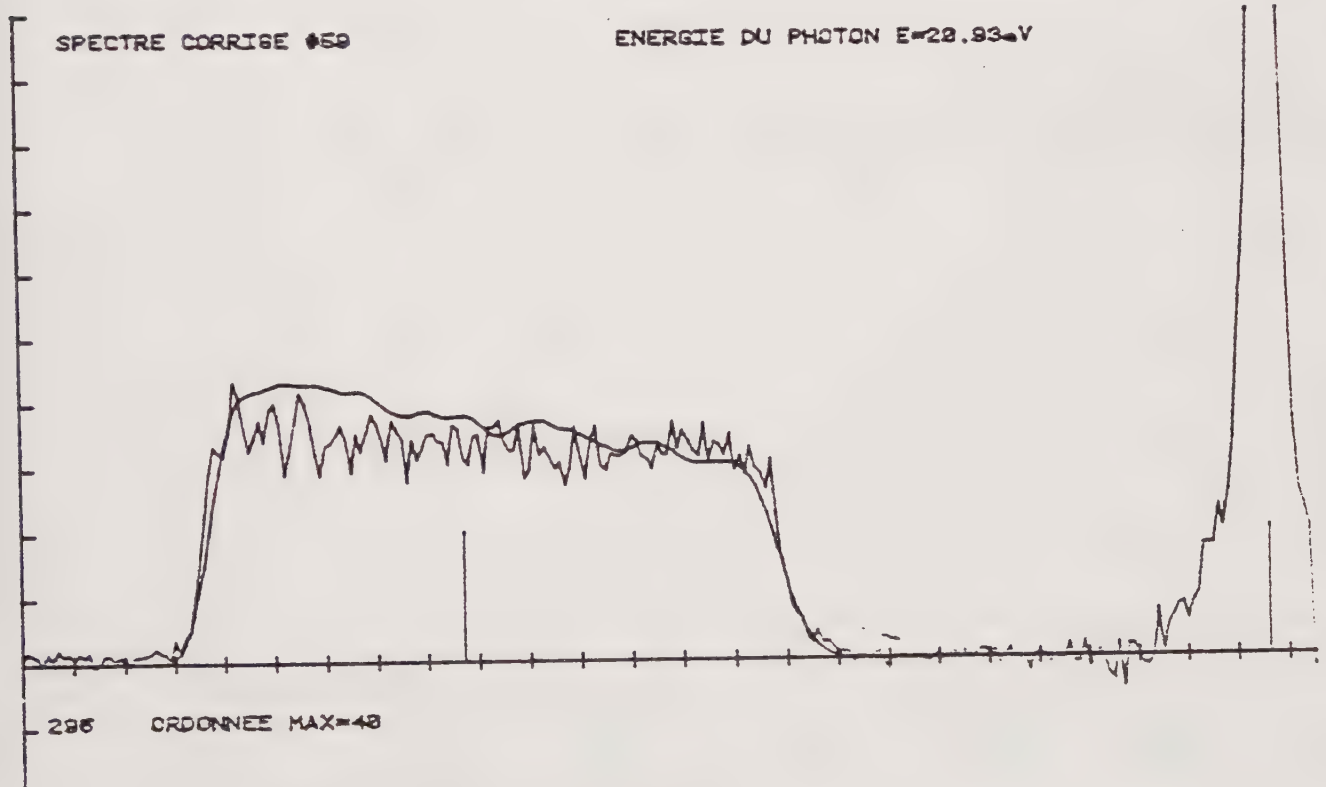
d) Discussion sur les voies de dissociation

(1) Formation de $O(^3P) + O^+(^4S^o)$

Les états corrélés à cette limite sont $^{2,4,6}[\Sigma^+,\Pi]_{g,u}$. Les études de prédissociation de l'état $b^4\Sigma_g^-$, assez analogues à l'état $B^2\Sigma_g^-$, ont montré que la prédissociation s'effectuait principalement par couplage spin-orbite[10]. Les états qui peuvent interagir par couplage spin-orbite ($\Delta\Omega$=0) avec $B^2\Sigma_g^-$ se limitent à $^{2,4}[\Sigma_g^+,\Pi_g]$. L'état $^2\Pi_g$ peut en outre prédissocier $B^2\Sigma_g^-$ par couplage rotationnel. Les courbes de potentiel de ces états calculés par Beebe sont représentées figure IV.5. Dans un domaine limité d'énergie, les écarts d'énergie entre états seront supposés



Spectre enregistré sur le niveau v=4 de l'état B



Spectre enregistré sur le niveau v=5 de l'état B

Fig.IV.4:DISSOCIATION DES NIVEAUX VIBRATIONNELS ELEVES DE L'ETAT B

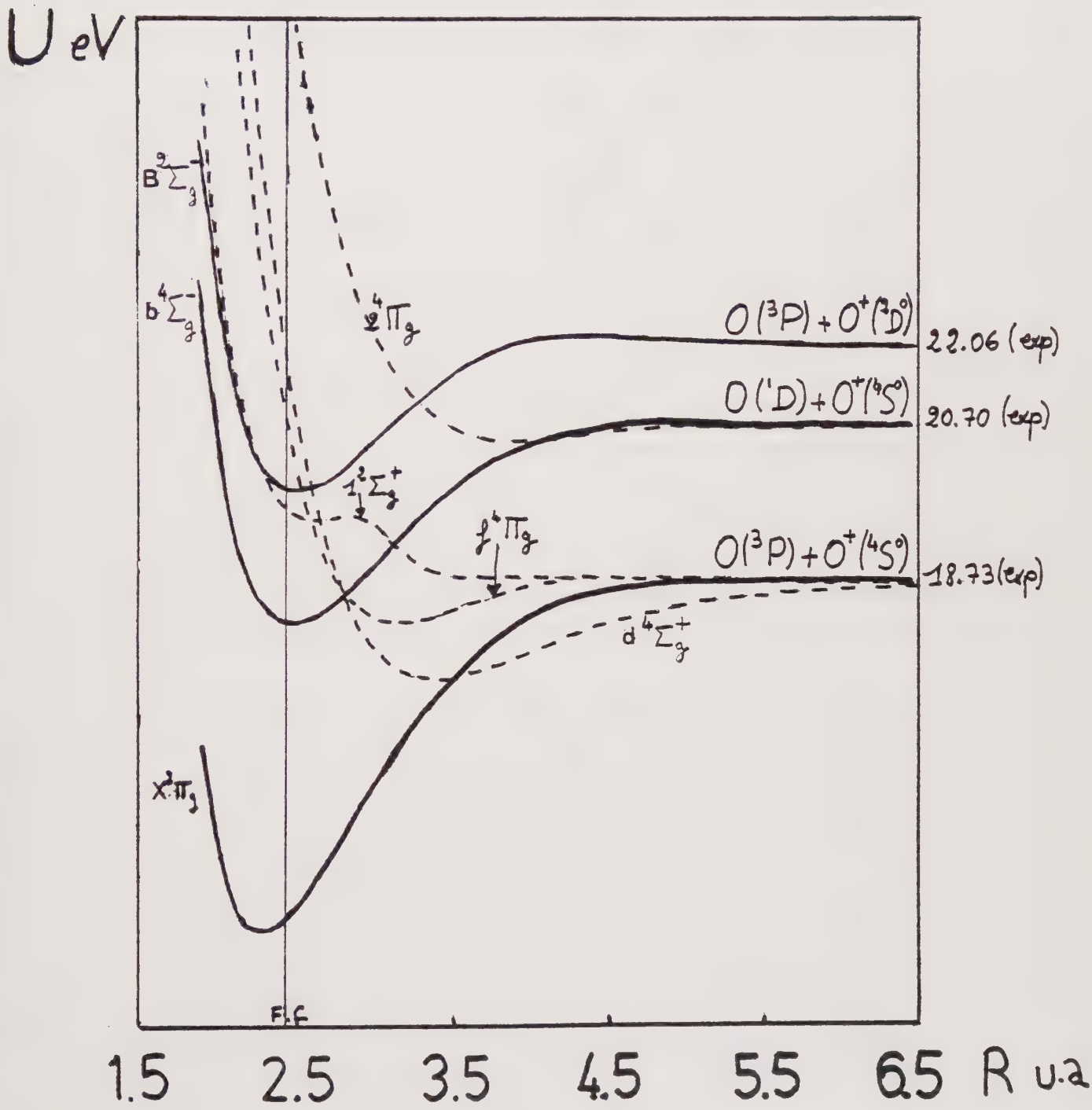


Fig.IV.5:ETUDE DE LA DISSOCIATION DE L'ETAT B VERS 18.73 eV

bons en première approximation (l'expérience a montré que le calcul réalisé sur l'état $f^4\Pi_g$ prévoit correctement une bosse d'environ 50 meV). La courbe de potentiel de l'état $X^2\Pi_g$ est loin de celle de l'état B et cet état peut donc être éliminé. Restent les états $d^4\Sigma_g^+$ et $f^4\Pi_g$ qui coupent tous deux $B^2\Sigma_g^-$ vers sa position d'équilibre et l'état $1^2\Sigma_g^+$ qui suit la courbe de potentiel de $B^2\Sigma_g^-$ aux distances inférieures à la distance d'équilibre. Dans l'hypothèse de la prédissociation de $B^2\Sigma_g^-$ par couplage spin-orbite l'élément de matrice à considérer est : $\langle B^2\Sigma_g^- | H_{so} | x \rangle \langle B^2\Sigma_g^-, v | x, \text{continuum} \rangle$ produit d'un facteur de couplage par l'hamiltonien spin-orbite $H_{so} = A\vec{L}.\vec{S} = \sum_i \xi_i \vec{\ell}_i . \vec{s}_i$ et d'un facteur de recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles (approximation de Born-Oppenheimer).

Du point de vue du facteur de recouvrement les courbes de potentiel montrent que les états $d^4\Sigma_g^+$ et $f^4\Pi_g$ devraient favoriser la dissociation de B v = 0 par rapport aux niveaux vibrationnels plus élevés. Les spectres de temps de vol obtenus montrent au contraire que les durées de vie sont comparables pour tous les états vibrationnels. Il est donc plausible que la prédissociation se fasse par l'état $1^2\Sigma_g^+$ dont le facteur de recouvrement est sensiblement le même pour tous les niveaux vibrationnels.

Le facteur de couplage spin-orbite permet peut-être de trancher entre ces trois états. Pour l'évaluer il faut connaître les configurations électroniques principales de ces états. Pour l'état B nous considérons plusieurs configurations dans lesquelles les électrons de valence ne sont pas trop excités.

$B^2\Sigma_g^-$	$2\sigma_u^2 3\sigma_g 1\pi_u^4 1\pi_g^2 (^3\Sigma_g^-)$	I	On n'écrit pas ici les orbitales de coeur qui restent les mêmes pour toutes les configurations envisagées.
	$2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g 3\sigma_u$	II	
	$2\sigma_u^2 3\sigma_g 1\pi_u^2 1\pi_g^4$	III	

Les autres états seront représentés par :

$$f\,^4\Pi_g \;:\; 2\sigma_u^2\; 3\sigma_g^2\; 1\pi_u^2\; 1\pi_g^3$$

$$d\,^4\Sigma_g^+ \;:\; 2\sigma_u^2\; 3\sigma_g^2\; 1\pi_u^2\; 1\pi_g\; 3\sigma_u$$

$$1\,^2\Sigma_g^+ \quad \begin{matrix} 2\sigma_u^2\; 3\sigma_g\; 1\pi_u^4\; 1\pi_g^2\; (^1\Sigma_g^+) & \text{I} \\ 2\sigma_u^2\; 3\sigma_g^2\; 1\pi_u^3\; 1\pi_g\; 3\sigma_u & \text{II} \end{matrix}$$

L'opérateur spin-orbite H_{so} est sans action sur les orbitales entièrement occupées. On ne garde donc dans les calculs de facteurs de couplage que les orbitales partiellement occupées. Avant d'étudier les différentes transitions envisagées, calculons l'élément de matrice de couplage spin-orbite entre les états $^3\Sigma^+$ et $^3\Sigma^-$ formés de deux électrons dans des orbitales π. Soient π_1 et π_2 les orbitales considérées et intéressons-nous au cas $\Omega = 1$:

$$^3\Sigma_1^+ = \frac{\sqrt{2}}{2}(|\pi_1^+\pi_2^-| + |\pi_1^-\pi_2^+|) \text{ et } H_{so} = \sum_i \xi_i \vec{\ell}_i . \vec{s}_i$$

$$^3\Sigma_1^- = \frac{\sqrt{2}}{2}(|\pi_1^+\pi_2^-| - |\pi_1^-\pi_2^+|) \text{ avec } \vec{\ell}.\vec{s} = \ell_z s_z + \frac{1}{2}(\ell^+ s^- + \ell^- s^+)$$

$$<^3\Sigma_1^+|H_{so}|^3\Sigma_1^-> = \frac{1}{2}<\pi_1^+\pi_2^- + \pi_1^-\pi_2^+|\sum_i \xi_i \vec{\ell}_i \vec{s}_i|\pi_1^+\pi_2^- - \pi_1^-\pi_2^+>$$

(en omettant d'écrire les barres des déterminants de SLATER)

$$= \frac{1}{2}<\pi_1^+\pi_2^- + \pi_1^-\pi_2^+|\sum_i \ell_{iz} s_{iz}|\pi_1^+\pi_2^- - \pi_1^-\pi_2^+>$$

$$= \frac{1}{4}<\pi_1^+\pi_2^- + \pi_1^-\pi_2^+|\xi_1\pi_1^+\pi_2^- + \xi_1\pi_1^-\pi_2^+ - \xi_2\pi_1^+\pi_2^- - \xi_2\pi_1^-\pi_2^+>$$

$$\underline{<^3\Sigma_1^+|H_{so}|^3\Sigma_1^-> = \frac{1}{2}(\xi_1 - \xi_2)}$$

Cet élément de matrice est non nul si $\xi_1 \neq \xi_2$, c'est-à-dire si les orbitales π_1 et π_2 considérées sont différentes. C'est pourquoi pour les états $B\,^2\Sigma_g^-$ et $1\,^2\Sigma_g^+$ nous avons considéré d'autres configurations que celle du type $(3\sigma_g\; 1\pi_g^2)$ qui donne un élément de matrice nul. Par contre la configuration du type $(1\pi_u^3\; 1\pi_g\; 3\sigma_u)$ est favorable car, les orbitales π_u et π_g étant respectivement

liantes et antiliantes, les paramètres ξ_u et ξ_g diffèrent. Des calculs poussés donnent l'ordre de grandeur de ce couplage, qui est de quelques dizaines de cm^{-1} (Roche [13]).

Une telle valeur rend possible une transition $^3\Sigma^+ \rightarrow {}^3\Sigma^-$.

Evaluons l'élément de matrice dans le cas du couplage $B_{II}{}^2\Sigma_g^-, {}^1_{II}{}^2\Sigma_g^+$. La valeur maximale de Ω est $\Omega = \frac{1}{2}$. Pour trouver une représentation de $B_{II}{}^2\Sigma_{g_{1/2}}^-$ il est commode de l'orthogonaliser avec $b_{II}{}^4\Sigma_{g_{1/2}}^-$ obtenu lui-même à partir de $b_{II}{}^4\Sigma_{g_{3/2}}^-$ par abaissement du spin.

$$b_{II}{}^4\Sigma_{g_{3/2}}^- = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(|\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\pi_g^-\sigma_u| - |\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_u^+\pi_g^+\sigma_u|\right)$$

Par abaissement du spin :

$$b_{II}{}^4\Sigma_{g_{1/2}}^- = \frac{\sqrt{6}}{6}\left(|\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\pi_g^-\overline{\sigma_u}| - |\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_u^+\pi_g^+\overline{\sigma_u}| + |\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\overline{\pi_g^-}\sigma_u|\right.$$
$$\left. - |\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_u^+\overline{\pi_g^+}\sigma_u| + |\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\overline{\pi_g^-}\sigma_u| - |\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_u^+\overline{\pi_g^+}\sigma_u|\right)$$

Par orthogonalisation :

$$B_{II}{}^2\Sigma_{g_{1/2}}^- = \frac{\sqrt{3}}{6}\left(2|\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\overline{\pi_g^-}\sigma_u| - 2|\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_u^+\pi_g^+\overline{\sigma_u}| - |\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\overline{\pi_g^-}\sigma_u|\right.$$
$$\left. + |\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_u^+\overline{\pi_g^+}\sigma_u| - |\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\overline{\pi_g^-}\sigma_u| + |\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_u^+\overline{\pi_g^+}\sigma_u|\right)$$

Par la même méthode on trouve une représentation de l'état $1^2\Sigma_{g_{II}}^+$:

$$1_{II}{}^2\Sigma_{g_{1/2}}^+ = \frac{\sqrt{3}}{6}\left(|2\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\overline{\pi_g^-}\overline{\sigma_u}| + 2|\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_u^+\pi_u^+\overline{\sigma_u}| - |\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\overline{\pi_g^-}\sigma_u|\right.$$
$$\left. - |\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_u^+\overline{\pi_g^+}\sigma_u| - |\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\overline{\pi_g^-}\sigma_u| - |\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_u^+\overline{\pi_g^+}\sigma_u|\right)$$

Ces deux états ont la même symétrie : seul le terme $\sum_i \ell_{iz}s_{iz}$ de l'hamiltonien spin-orbite agit :

$$\langle B_{II}\,^2\Sigma^-_{g\,1/2} | H_{so} | 1_{II}\,^2\Sigma^+_{g\,1/2} \rangle = \frac{1}{2}\,\frac{3}{36}[4(-\xi_u-\xi_g) - 4(\xi_u+\xi_g)$$

$$+ (-\xi_u+\xi_g) - (\xi_u-\xi_g) + (\xi_u-\xi_g) - (-\xi_u+\xi_g)]$$

$$\langle B_{II}\,^2\Sigma^-_{g\,1/2} | H_{so} | 1_{II}\,^2\Sigma^+_{g\,1/2} \rangle = -\frac{1}{6}[\xi_u + \xi_g]$$

De la même façon on calcule l'élément de matrice suivant :

$$\langle B_{II}\,^2\Sigma^-_{g\,1/2} | H_{so} | d^4\Sigma^+_{g\,1/2} \rangle = -\frac{\sqrt{2}}{6}[\xi_u + \xi_g].$$

Dans le calcul du couplage entre l'état $B^2\Sigma^-_g$ et l'état de symétrie différente $f^4\Pi_g$ c'est le terme $\frac{1}{2}\sum_i \xi_i\,(l_i^+ s_i^- + l_i^- s_i^+)$ de l'hamiltonien qui agit. On utilise dans ce calcul la configuration III de l'état $B^2\Sigma^-_g$; la représentation de $B_{III}\,^2\Sigma^-_{g\ 1/2}$, obtenue par un calcul analogue au précédent, est :

$$B_{III}\,^2\Sigma^-_{g\ 1/2} = \frac{\sqrt{6}}{6}\{2\,|\overline{\sigma_g}\,\pi_u^+\pi_u^-\,\pi_g^+\overline{\pi_g^+}\,\pi_g^-\overline{\pi_g^-}| - |\sigma_g\,\overline{\pi_u^+\pi_u^-}\,\pi_g^+\overline{\pi_g^+}\,\pi_g^-\overline{\pi_g^-}|$$

$$- |\sigma_g\,\pi_u^+\overline{\pi_u^-}\,\pi_g^+\overline{\pi_g^+}\,\pi_g^-\overline{\pi_g^-}|\}$$

$$f^4\Pi_{g\ 5/2} = |\sigma_g\overline{\sigma_g}\,\pi_u^+\pi_u^-\,\pi_g^+\overline{\pi_g^+}\pi_g^-|$$

Par abaissements succesifs de spin :

$$f^4\Pi_{g\ 1/2} = \frac{\sqrt{3}}{3}\{\,|\sigma_g\sigma_g\,\pi_u^+\pi_u^-\,\pi_g^+\overline{\pi_g^+}\,\pi_g^-| + |\sigma_g\overline{\sigma_g}\,\overline{\pi_u^+\pi_u^-}\,\pi_g^+\overline{\pi_g^+}\,\pi_g^-|$$

$$+ |\sigma_g\overline{\sigma_g}\,\pi_u^+\overline{\pi_u^-}\,\pi_g^+\overline{\pi_g^+\pi_g^-}|\,\}$$

$$\langle B_{III}\,^2\Sigma^-_{g\ 1/2} | H_{so} | f^4\Pi_{g\ 1/2} \rangle = -\frac{\sqrt{2}}{3}\langle \pi_g^- | H_{so} | \overline{\sigma_g} \rangle$$

Cet élément de matrice est non nul car l'action de $l^- s^+$ sur la spin-orbitale $\overline{\sigma_g}$ donne π_g^-.

En conclusion, les éléments de matrice de couplage spin-orbite sont favorables pour les trois transitions envisagées. Seuls des calculs plus poussés des facteurs de recouvrement et des éléments de matrice permettraient de trancher.

(2) Formation de $O(^1D) + O^+(^4S^o)$

Les états corrélés à cette limite sont $^4[\Sigma^-,\Pi,\Delta]_{g,u}$. Ceux qui peuvent interagir avec $B^2\Sigma_g^-$ sont $^4[\Sigma_g^-,\Pi_g]$. L'état $^4{}_g^-$ en question n'est autre que l'état b ; sa courbe de potentiel est toujours éloignée de celle de $B^2\Sigma_g^-$ et, en outre, ces états ne sont couplés par aucun opérateur. L'état $^4\Pi_g$ corrélé à cette limite est le deuxième $^4\Pi_g$ ($2^4\Pi_g$) ; d'après les calculs de Beebe (figure IV.6) il coupe l'état B non pas à v = 4 mais à des niveaux vibrationnels supérieurs à v = 6.

Une autre explication que la prédissociation de l'état B pour l'apparition de la deuxième limite peut alors être proposée : l'autoionisation des états diffus de Rydberg du type $c^4\Sigma_u^-, ns\sigma_g$ vers $^4[\Sigma,\Pi,\Delta]_{g,u}$. Dans cette hypothèse le rapport de branchement entre les deux limites devrait augmenter en faveur de la deuxième lorsqu'on excite dans la région comprise entre $B^2\Sigma_g^-$ v = 4 et $B^2\Sigma_g^-$ v = 5. C'est pourquoi en décembre 1980 nous avons enregistré plusieurs spectres dans cette région : sur ces spectres la bosse associée à la deuxième limite diminue régulièrement pour s'annuler vers 20,91 eV. Les coïncidences observées entre 20,81 et 20,93 eV sont donc dues au niveau v = 4, la sélection des électrons de seuil n'étant pas totale. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par Blyth et al. [14]. Ces derniers ont suggéré que le calcul fait par Beebe présente un décalage et que l'intersection du $2^4\Pi_g$ avec $B^2\Sigma_g^-$ se ferait plutôt à v = 4 qu'à v = 6.

Une autre explication possible est celle d'un couplage de $B^2\Sigma_g^-$ avec un état corrélé à la deuxième limite par l'intermédiaire

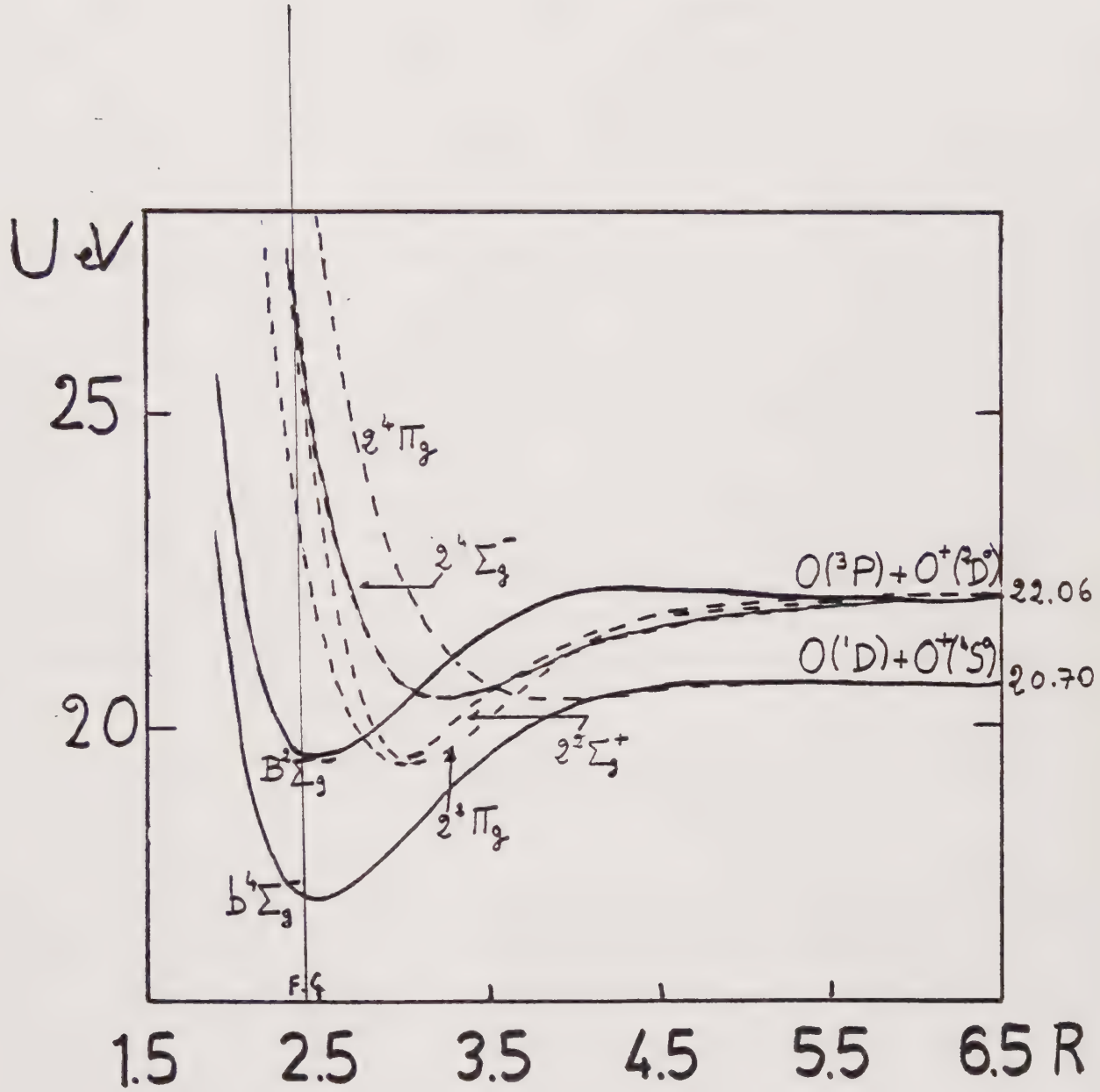


Fig.IV.6:ETUDE DE LA DISSOCIATION DE L'ETAT B VERS 20.78 eV

d'un troisième état. Les états qui peuvent être couplés à B par couplage spin-orbite sont $^{2,4}[\Sigma_g^-, \Sigma_g^+, \Pi_g]$. Nous avons représenté sur la figure IV.6 les états de ce type calculés par Beebe et qui coupent $B^2\Sigma_g^-$. Mis à part $2^4\Pi_g$ déjà considéré, trois états corrélés à la troisième limite, mais tous trois coupés par $2^4\Pi_g$ sont à retenir : $2^2\Pi_g$, $2^2\Sigma_g^+$, $2^4\Sigma_g^-$. Leur intervention dans la prédissociation de $B^2\Sigma_g^-$ requiert diverses conditions, en particulier l'existence d'une quasi-résonance entre niveaux discrets. Que peut-on dire des facteurs de recouvrement ? Du fait de l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur calculée de la profondeur du puits de potentiel de l'état $B^2\Sigma_g^-$ on ne peut pas savoir si l'un de ces trois états coupe l'état B à v = 4. Par exemple, les différences de courbure et de niveau des puits de l'état B et de l'état $2^2\Pi_g$ montrent qu'une résonance entre le niveau v = 4 de B et le niveau v = 5 ou v = 6 de $2^2\Pi_g$ est tout à fait possible. Toutefois l'état $2^4\Sigma_g^-$ semble le plus favorable car il coupe l'état B et l'état $2^4\Pi_g$ à des énergies très voisines. Il est nécessaire de s'assurer que les facteurs de couplage spin-orbite ne sont pas nuls. Les configurations électroniques principales de ces états sont les suivantes (on ne représente pas les orbitales de coeur) :

$2^2\Pi_g$: $3\sigma_g^2\ 1\pi_u^2\ 1\pi_g^3$ (identique à $f^4\Pi_g$)

$2^2\Sigma_g^+$: $3\sigma_g\ 1\pi_u^4\ 1\pi_g^2\ (^1\Sigma_g^+)$
$3\sigma_g^2\ 1\pi_u^3\ 1\pi_g\ 3\sigma_u$

Les configurations considérées sont les mêmes que pour l'état $1^2\Sigma_g^+$ car il y a un croisement évité entre ces deux états.

$2^4\Sigma_g^-$: $3\sigma_g^2\ 1\pi_u^3\ 1\pi_g\ 3\sigma_u$

Un calcul des éléments de matrice analogue au calcul fait dans le cas de la première limite permet d'arriver aux conclusions suivantes : le couplage spin-orbite entre les états $B^2\Sigma_g^-$

et les états $2^2\Pi_g$ et $2^2\Sigma_g^+$ est favorable, celui entre les états $B^2\Sigma_g^-$ et $2^4\Sigma_g^-$ est nul (élément de matrice nul).

Un calcul des éléments de matrice entre les états $B^2\Sigma_g^-$ (pour la prédissociation directe), $2^2\Pi_g$ et $2^4\Sigma_g^+$ avec l'état $2^4\Pi_g$ donne également des résultats favorable dans tous les cas (7 configurations électroniques ont été considérées pour représenter l'état $2^4\Pi_g$).

En conclusion, sans infirmer la proposition de Blyth et al. [14], il est aussi possible que la prédissociation de l'état $B^2\Sigma_g^-$ (v = 4) se fasse par l'intermédiaire d'un des états $2^2\Pi_g$ et $2^4\Sigma_g^+$.

B.2. Autoionisation dans la région comprise entre les niveaux liés de $B^4\Sigma_g^-$ et ceux de $c^4\Sigma_u^-$. Ionisation de l'état dissociatif III $^2\Pi_u$

a) Analyse des spectres expérimentaux

Une première analyse des spectres enregistrés entre 21,21 eV et 24,50 eV met en évidence pour les ions fragments deux types de pics qui peuvent se superposer dans certains cas :

* des pics étroits qui apparaissent au passage des limites et qui correspondent à la dissociation vers ces limites : les fragments ont alors une énergie variant de 0 à 0,08 eV. La simulation par le calcul de ces pics est bonne.

* des pics plus larges qui correspondent à la dissociation vers les autres limites et donc à des fragments d'énergie variant de 0,08 à 3,00 eV. Dans l'hypothèse d'une distribution isotrope des fragments la simulation par le calcul des spectres de temps de vol, avec des valeurs d'énergie qui correspondent à la dissociation vers les différentes limites accessibles, ne permet pas de reproduire les spectres expérimentaux. L'introduction de

distributions angulaires anisotropes permet, dans certains cas, une bonne simulation. Pourquoi n'est-ce pas toujours le cas et peut-on se fier à la simulation ? Dans le domaine d'énergie étudié le spectre de photoélectrons de seuil (figure IV.3) ne présente pas de pic mais un fond continu de hauteur variable : s'agit-il vraiment d'électrons de seuil ?

Des spectres de temps de vol d'électrons enregistrés sur l'argon à des énergies supérieures à celle du $^2P_{3/2}$ et du $^2P_{1/2}$ révèlent l'existence d'électrons qui ont un temps de vol égal à celui des électrons de seuil. L'origine de ces électrons est mal connu : s'agit-il uniquement d'un bruit de fond qui, dans les spectres de coïncidences donnerait des fausses coïncidences ou s'agit-il d'électrons énergétiques (qualifiés d'électrons "chauds") qui, après réflexion sur les parois de la chambre d'ionisation, passent à travers le diaphragme, arrivent au détecteur en un temps égal à celui des électrons de seuil et peuvent donner de vraies coïncidences ? Il n'a pas encore été fait d'étude expérimentale précise à ce sujet. Une analyse partielle, à partir des spectres de photoélectrons de seuil et des spectres de coïncidences, permet d'évaluer grossièrement la contribution de ces électrons. Soit R le rapport du nombre de starts sur le nombre d'ions détectés par seconde dans les expériences de coïncidences :

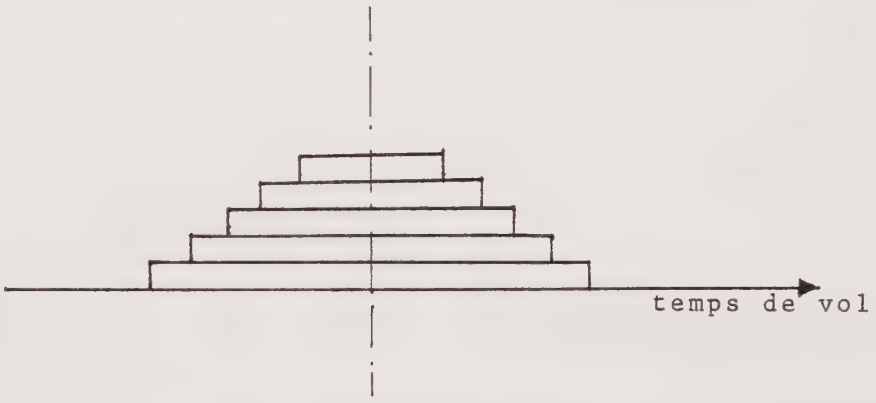
$$R = \frac{N}{N_I}$$

$\begin{cases} N_I \text{ nombre d'ions détectés par seconde,} \\ N = N_o + N_c \text{ nombre de starts par seconde dus à des électrons de seuil } (N_o) \text{ et à des électrons chauds } (N_c). \end{cases}$

Dans les expériences faites sur l'état $B^2\Sigma_g^-$, R est égal à 75.10^{-4} pour v = o et à 36.10^{-4} pour v = 5. Le spectre de photoélectrons de seuil donne un rapport pour N_o de 2,6 entre ces deux niveaux. En supposant le rapport $\frac{N_c}{N_I}$ constant on peut ainsi l'évaluer à 11.10^{-4}. Ce rapport semble à première vue important mais, étant donné que l'ionisation produit des ions parents et des ions fragments dans un rapport $\frac{O^+}{O_2^+}$ environ égal à 0,2, il peut être ramené à 2.10^{-4} pour l'étude des coïncidences sur les fragments.

Cependant l'analyse des distributions angulaires ne pourra être faite qu'approximativement et ne permettra pas de donner avec précision des facteurs d'anisotropie. Pour préciser ce dernier point passons à l'analyse de spectres, un à un.

Sur la figure IV.7 la comparaison du spectre expérimental obtenu à 21,75 eV à un spectre calculé montre que la dissociation se fait vers la première limite $O(^3P) + O^+(^4S^o)$ à 18,73 eV avec une distribution en $\sin^2\theta$ par rapport à l'axe de détection. Une telle distribution n'est évidemment pas réaliste car le rayonnement synchrotron n'est pas entièrement polarisé (à 65 % environ le long de l'axe de détection) : on voit donc ici quelle peut être l'influence des électrons "chauds". Les fragments formés avec ces électrons "chauds" ont des énergies variant entre 0 et 1,6 eV et donnent un pic de temps de vol de forme arrondie.



Les électrons "chauds" accentuent donc l'anisotropie de la distribution angulaire observée. On peut cependant conclure qu'à 21,75 eV la dissociation se fait vers la première limite avec une émission préférentielle des fragments perpendiculairement à l'axe de détection.

A 22,10 eV (figure IV.8) on observe la dissociation vers la troisième limite $O(^3P) + O^+(^2D^o)$ à 22,06 eV avec un rapport de branchement de 17 $\pm$ 5 %. La largeur du pic de base est trop faible pour correspondre à la dissociation vers 18,73 eV et trop grande pour correspondre à la dissociation vers 20,70 eV. Des distributions angulaires ne permettent pas non plus d'expliquer cette largeur anormale (figure IV.8).

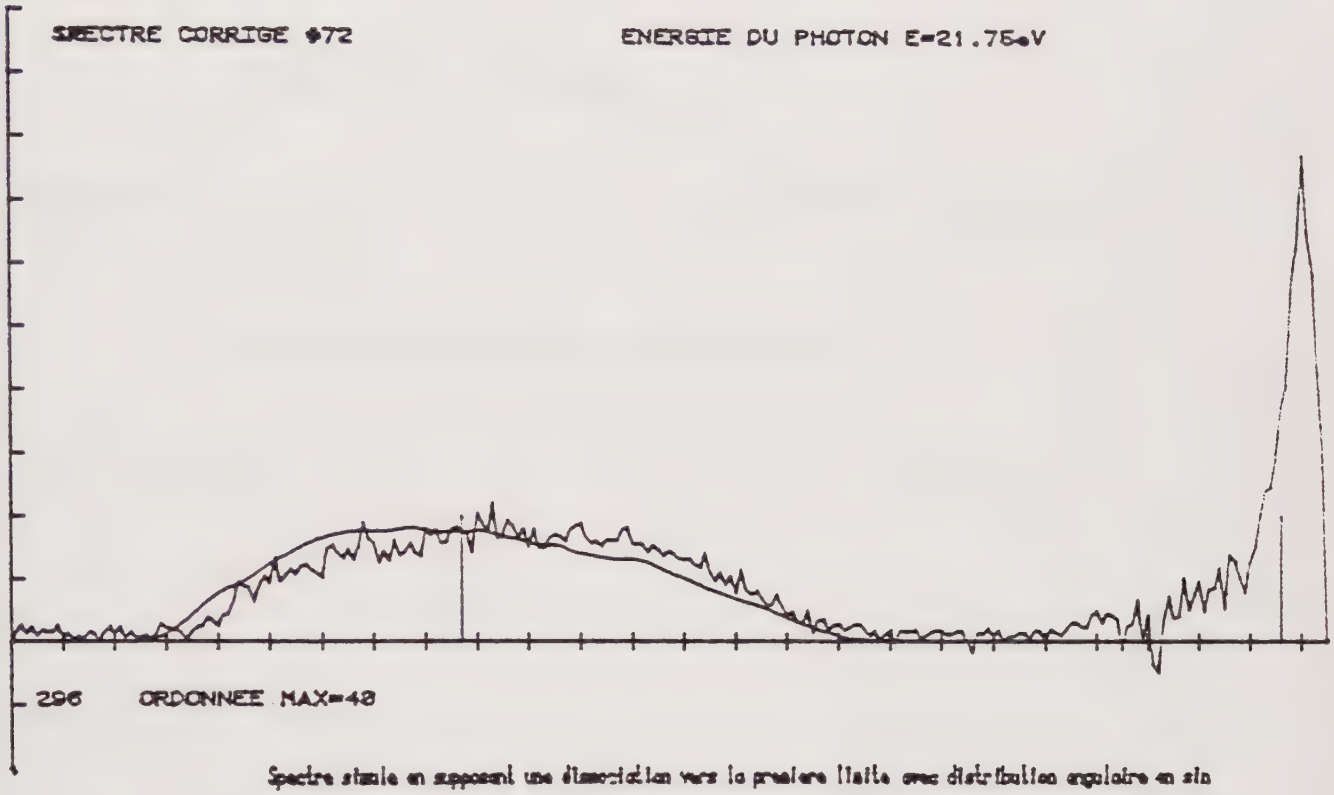
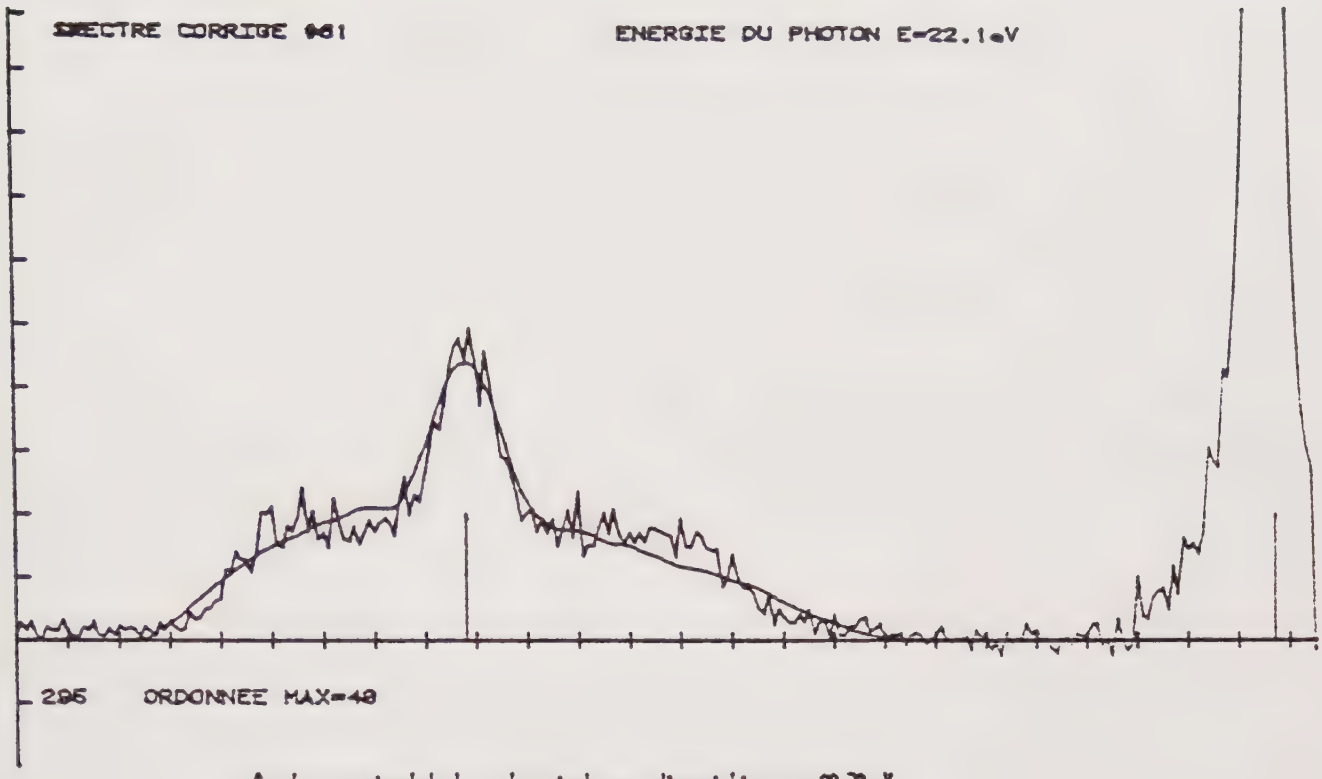
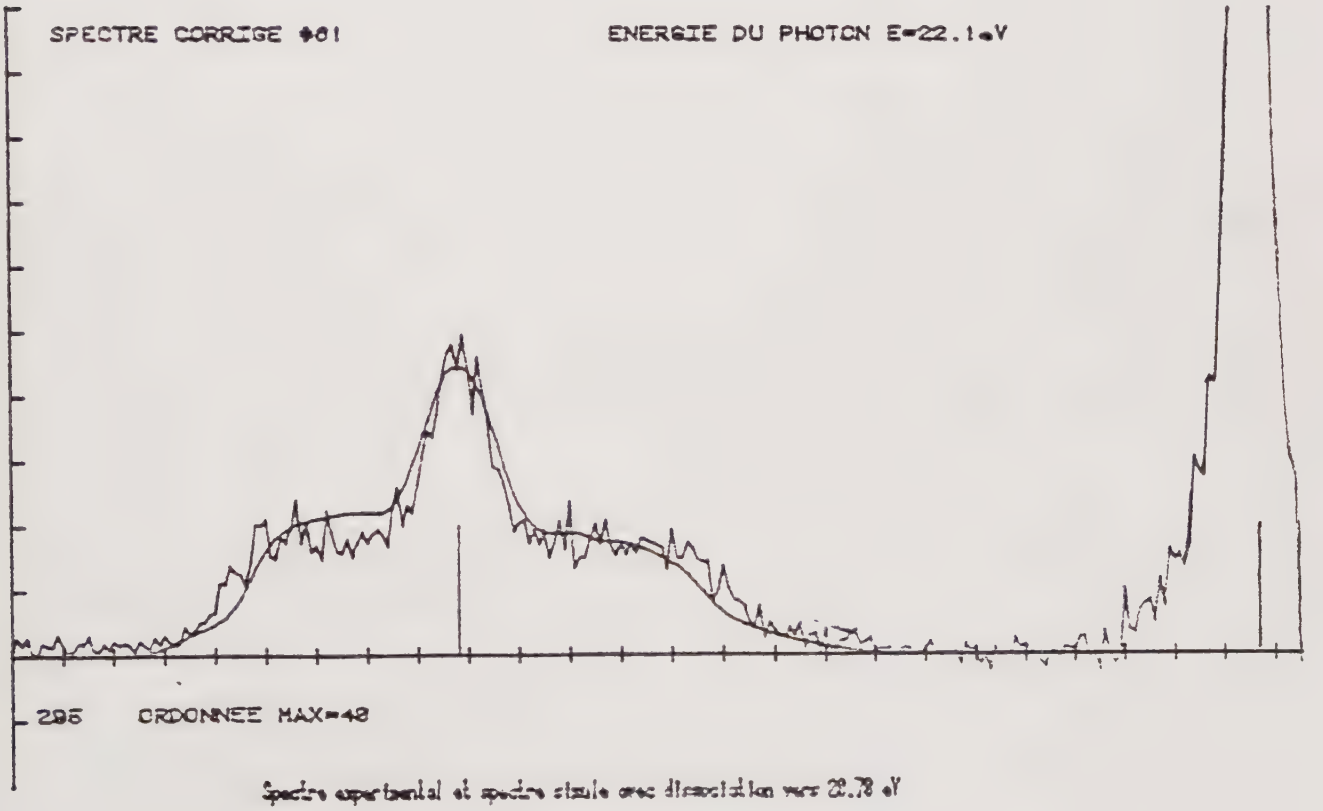


Fig.IV.7:DISSOCIATION DE L'ETAT FORME A 21.75 eV



Spectre expérimental et spectre simulé sans dissociation vers 22.78 eV



Spectre expérimental et spectre simulé avec dissociation vers 22.78 eV

Fig.IV.8:DISSOCIATION DE L'ETAT FORME A 22.18 eV

Le nombre de starts enregistrés à cette énergie est faible ce qui laisse supposer une forte contribution des électrons "chauds". La largeur du pic de base correspond à des fragments d'énergie variant autour de 0,95 eV. Ces fragments sont donc formés à partir d'états dont les énergies sont voisines de :

$$E_I = 18,73 + 2 \times 0,95 = 20,63 \text{ eV}$$

Ces états correspondent aux niveaux vibrationnels de $B^2\Sigma_g^-$ les plus peuplés par ionisation dans la région de Franck-Condon. Ceci est confirmé par la dissymétrie du pic sur la droite due à la métastabilité de l'ordre de 70 ns.

A 22,40 eV, par contre, le nombre de starts par seconde augmente et il semble que la contribution des électrons "chauds" est alors effectivement moins importante. Le pic du sommet (figure IV.9) qui correspond à la dissociation vers la limite $O(^3P) + O^+(^2D^o)$ a une forme arrondie due à une distribution préférentielle des fragments perpendiculairement à l'axe de détection. Cette distribution n'était pas visible au seuil car le pic était alors trop étroit pour qu'on puisse distinguer une distribution à paramètre d'anisotropie nul d'une distribution à paramètre d'anisotropie négatif. La largeur du pic de base plus étroite que celle vue à 22,10 eV correspond assez bien à la dissociation vers la limite à 20,70 eV. Les rapports de branchement vers ces deux limites sont d'environ 25 % vers 22,06 eV et 75 % vers 20,70 eV. La largeur à la base indique que la limite à 18,73 eV est encore atteinte mais par des fragments formés avec des électrons chauds.

A 23,00 eV aucun pic de dissociation vers la quatrième limite $O(^1S) + O^+(^4D^o)$ n'apparaît.

A 23,50 eV le nombre de starts est élevé et la statistique très bonne. Le pic a cependant une allure arrondie, liée à une distribution angulaire à paramètre d'anisotropie négatif (figure IV.10). Une simulation par le calcul donne des rapports de branchement de 70 % vers la limite $O(^3P) + O^+(^2D^o)$ à 22,06 eV et de 30 % vers la limite $O(^1D) + O^+(^4S^o)$ à 20,70 eV.

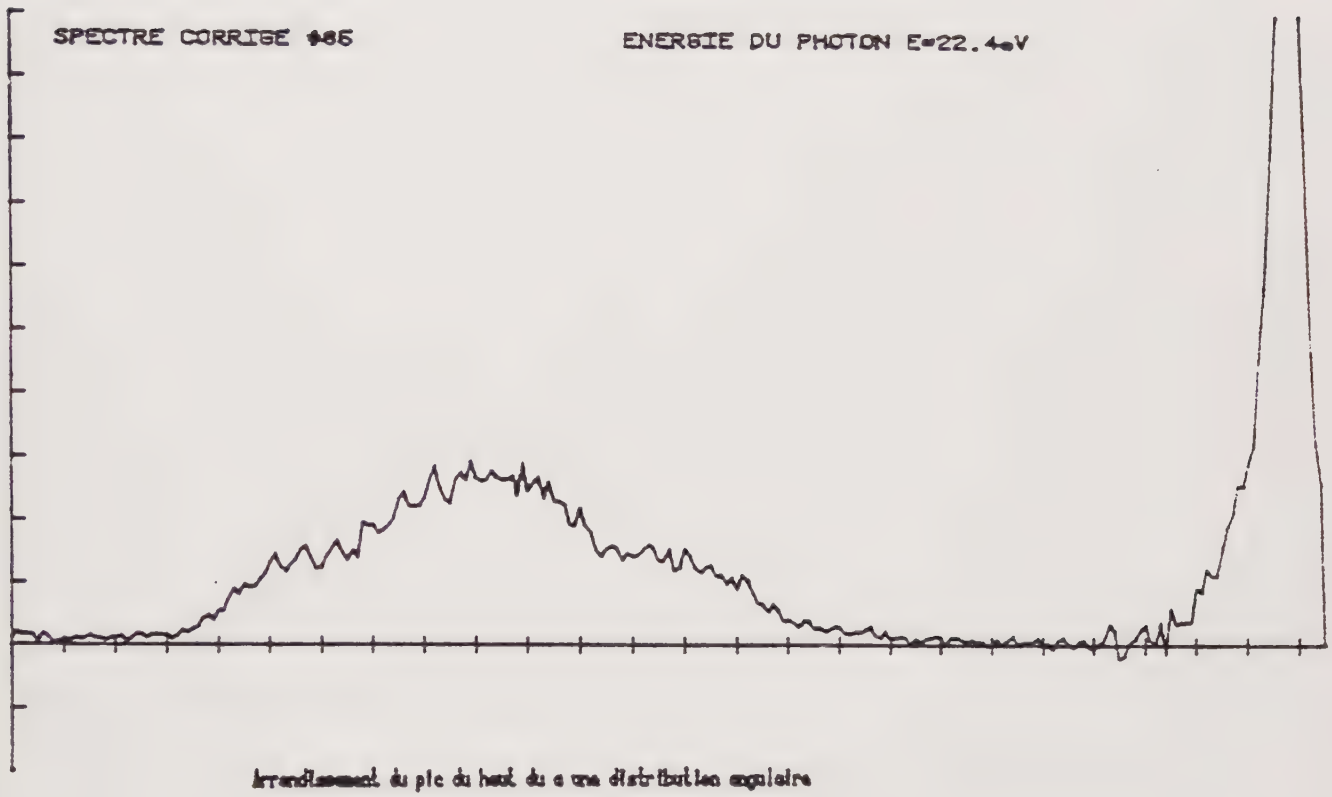
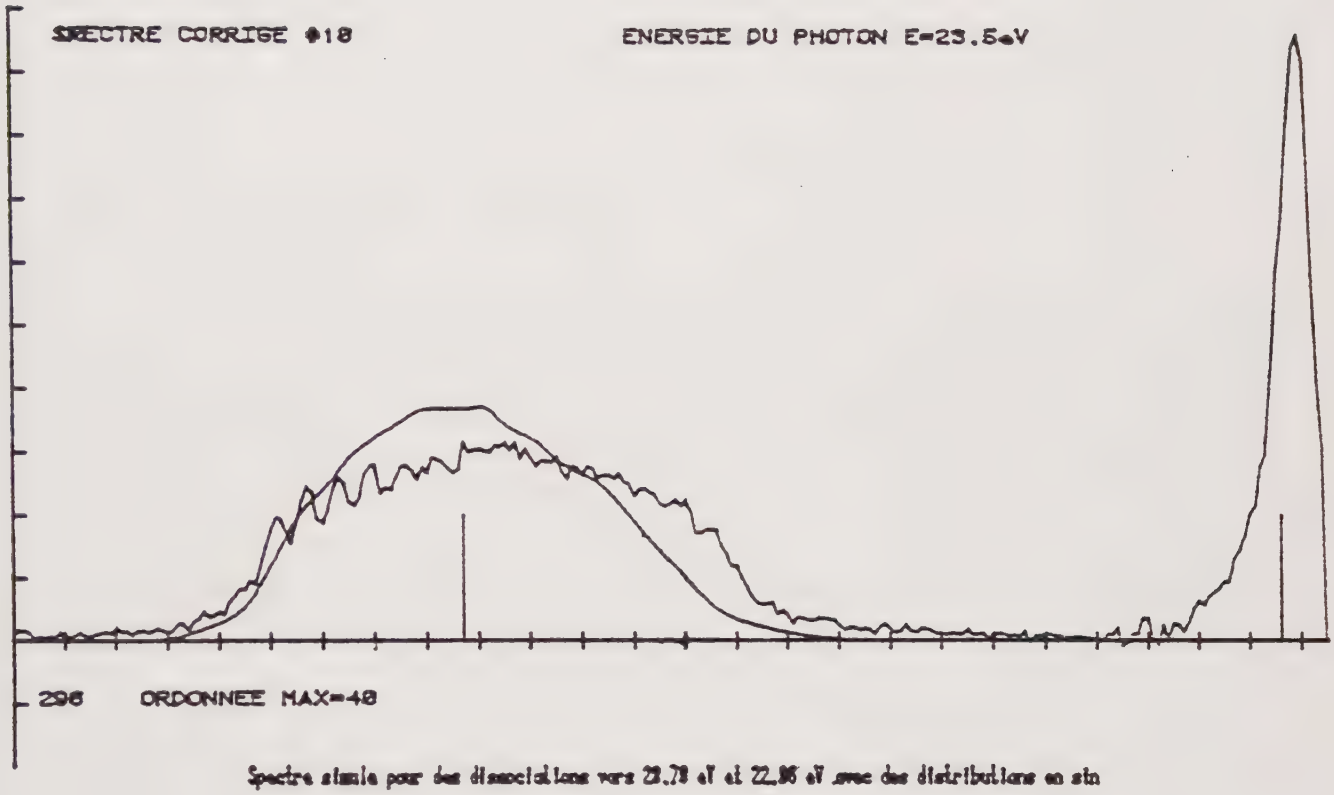


Fig.IV.9:DISSOCIATION DE L'ETAT FORME A 22.4 eV



Spectre simulé pour des dissociations vers 23.78 eV et 22.86 eV avec des distributions en sin

Fig.IV.18:DISSOCIATION DE L'ETAT FORME A 23.5 eV

A 23,85 eV apparaît la dissociation vers la nouvelle limite accessible $O(^3P) + O^+(^2P^o)$ avec un rapport de branchement d'environ 30 %. Le pic de base garde une forme analogue à celle observée à 23,5 eV : il y a donc toujours dissociation vers 22,06 et 20,70 eV. A 24,10 eV le pic associé à la dissociation vers 23,75 eV s'arrondit révélant une distribution à paramètre d'anisotropie négatif (figure IV.11).

En vue d'interpréter ces résultats, voyons quels états du continuum de la molécule d'oxygène peuvent être atteints dans ce domaine d'énergie et quelles sont leurs possibilités de désexcitation.

b) Interprétation des résultats

L'étude des spectres de temps de vol d'électrons [15] montre qu'à partir de 22,03 eV l'état dissociatif $III\,^2\Pi_u$ peut être formé. Mais en dessous de 22,0 eV ne se trouve aucun état ionique accessible par excitation monoélectronique dans la région de Franck-Condon de la molécule d'oxygène. On enregistre pourtant des coïncidences avec électrons de seuil : il y a autoionisation d'états de Rydberg. L'énergie d'un état de Rydberg est donnée par la formule :

$$E_{Rydberg} = E_{ion} - \frac{R}{(n-\delta)^2}$$

où $R = 13,5$ eV ; n nombre quantique de l'orbitale de Rydberg ; δ défaut quantique

Pour les éléments de la deuxième ligne de la classification périodique (cas de l'oxygène) δ prend des valeurs voisines de 1 pour des orbitales s, comprises entre 0,5 et 0,8 pour des orbitales p et voisines de 0 pour des orbitales d. Le niveau le plus bas, qui est celui de type s, a une énergie en eV de :

$$E_R = E_{ion} - \frac{13,5}{(3-1)^2} = E_{ion} - 3,4$$

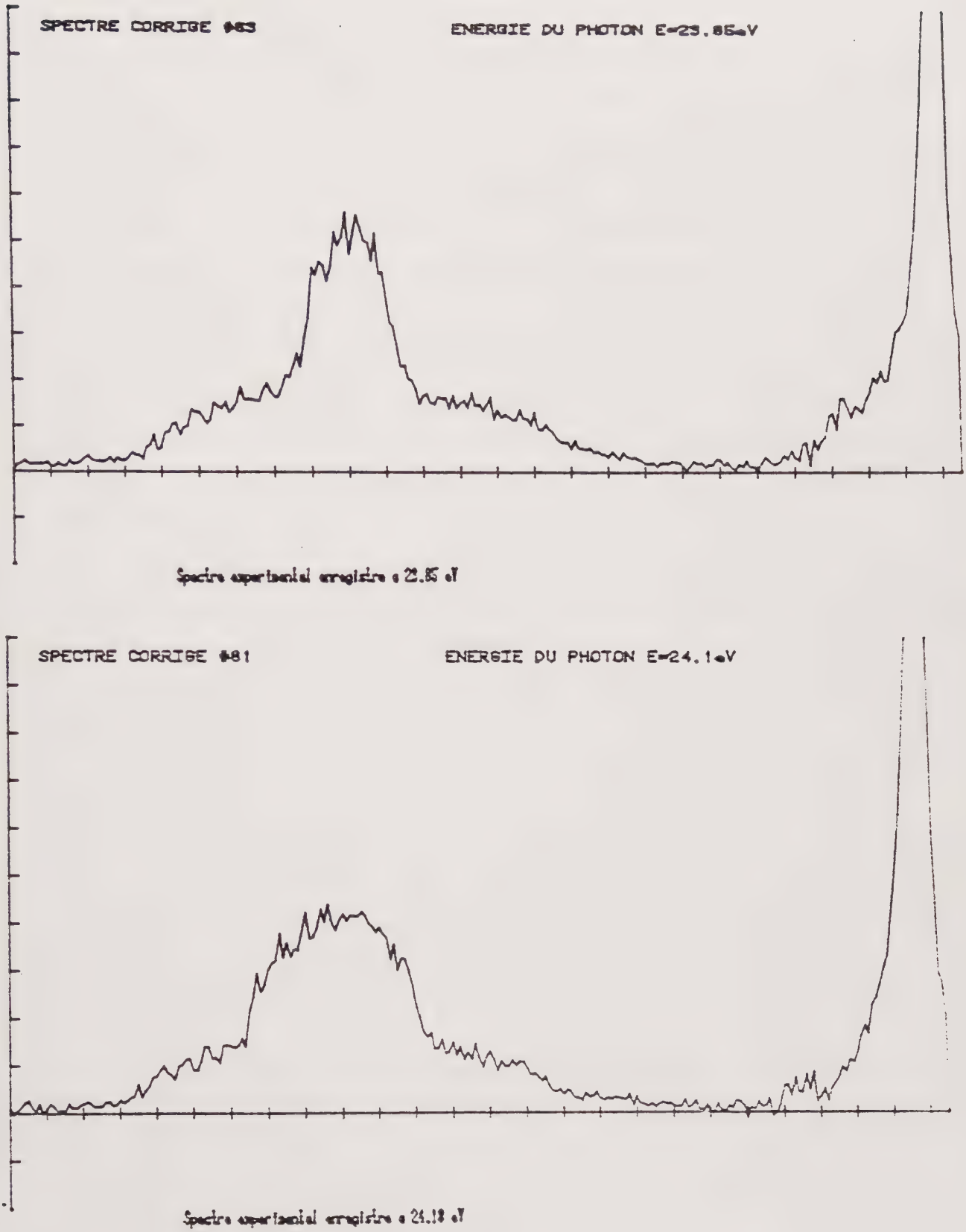


Fig.IV.11:DISSOCIATION VERS LA LIMITE A 23.75 eV

Les séries de Rydberg qui convergent vers les états $III^2\Pi_u$ et $c^4\Sigma_u^-$ sont donc accessibles dans le domaine étudié (par excitation monoélectronique). Sur le spectre de photoionisation (figure IV.3) la structure en pics, caractéristique habituelle de l'autoionisation d'états de Rydberg, n'est pas visible. Ceci ne permet pas cependant d'exclure l'intervention de ces états. La formation des états de Rydberg qui convergent vers $c^4\Sigma_u^-$ conduit à des profils de Fano [12, 16] par interaction avec le continuum d'ionisation ; ces profils apparaissent sur le spectre de photoionisation sous forme de "fenêtres" (indiquées sur la figure IV.3). Les états de Rydberg qui convergent vers l'état $III^2\Pi_u$ sont dissociatifs dans la région de Franck-Condon et ne donnent donc pas de pics d'absorption ou d'ionisation mais un continuum : on ne peut donc les voir sur la figure IV.3.

Les états de Rydberg qui convergent vers $III^2\Pi_u$ et $c^4\Sigma_u^-$ ont un coeur ionique identique à ces états et peuvent s'autoioniser vers des états de l'ion moléculaire dont la configuration électronique ne diffère de celle de leur coeur ionique que par une spin-orbitale.

- Etats de Rydberg convergeant vers $III^2\Pi_u$:

$$2\sigma_u^2\ 3\sigma_g^2\ 1\pi_u^3\ 1\pi_g^2\ (^3\Sigma_g^-) + e^-\ \text{Rydberg}$$

- Etats de Rydberg convergeant vers $c^4\Sigma_u^-$:

$$2\sigma_u\ 3\sigma_g^2\ 1\pi_u^4\ 1\pi_g^2\ (^3\Sigma_g^-) + e^-\ \text{Rydberg}$$

On ne considère que les configurations qui correspondent à l'excitation monoélectronique.

(1) Formation de la limite $O(^3P) + O^+(^4S^o)$ entre 21 et 22 eV

Les courbes de potentiel calculées par Beebe et al. montrent que parmi les états corrélés à la première limite de symétrie $^{2,4}[\Sigma^+,\Pi]_{g,u}$ seuls les états $f^4\Pi_g$ et $1^2\Sigma_u^+$ (figure IV.12) peuvent interagir avec des états de Rydberg dans la région de Franck-Condon. Les configurations principales de ces états sont :

$$f^4\Pi_g \quad : 2\sigma_u^2\ 3\sigma_g^2\ 1\pi_u^2\ 1\pi_g^3$$

$$1^2\Sigma_u^+ \quad : \begin{cases} 2\sigma_u\ 3\sigma_g^2\ 1\pi_u^4\ 1\pi_g^2\ (^1\Sigma_g^+) \\ 2\sigma_u^2\ 3\sigma_g^2\ 1\pi_u^3\ 1\pi_g^2\ (^1\Delta_g) \end{cases}$$

Par comparaison aux coeurs ioniques des états de Rydberg ces deux états peuvent ioniser les états de Rydberg qui convergent vers $III^2\Pi_u$ et l'état $1^2\Sigma_u^+$ peut ioniser ceux qui convergent vers $c^4\Sigma_u^-$. Etant donné la similitude des spectres obtenus entre 21 et 22 eV il doit s'agir de l'autoionisation des états de Rydberg qui convergent vers $III^2\Pi_u$, ceux convergeant vers $c^4\Sigma_u^-$ étant, d'une part, moins denses dans cette région et, d'autre part, discrets.

(2) Dissociation vers 20,70 eV et 22,06 eV entre 22 et 23,75 eV

On forme maintenant en plus d'éventuels états de Rydberg, l'état dissociatif de l'ion $III^2\Pi_u$. Cet état est corrélé à la limite $O(^3P) + O^+(^2D^o)$ à 22,06 eV et se dissocie donc vers cet état. Les calculs de section efficace de photoionisation faits par Langhoff [17] montrent que lorsque l'électron a une faible énergie d'excitation (cas des électrons de seuil) l'ionisation se fait principalement de $1\pi_u$ vers $k\sigma_g$, c'est-à-dire que l'état du continuum a une symétrie $^3\Pi_u$. La transition dipolaire électrique est donc perpendiculaire à la polarisation, les électrons sont éjectés dans une direction perpendiculaire à l'axe de détection. C'est pourquoi on observe à 22,40 eV une distribution à paramètre d'anisotropie négatif pour la dissociation de $III^2\Pi_u$.

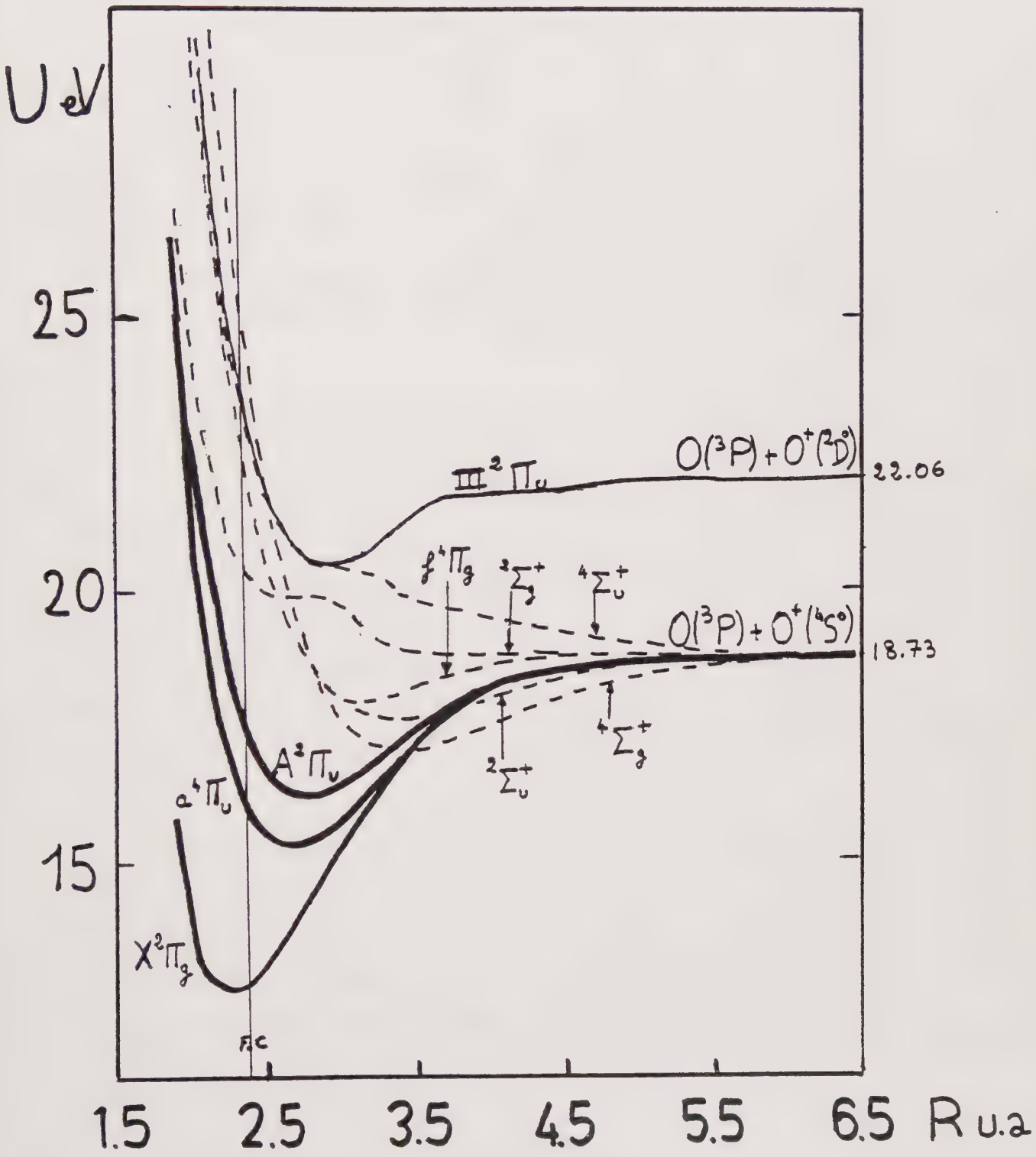


Fig.IV.12:DISSOCIATION DE L'ETAT $^2\Pi_u$ VERS LA LIMITE A 18.73 eV

Cependant on observe aussi la dissociation vers 20,70 eV. Il doit donc y avoir un couplage important entre l'état $III^2\Pi_u$ et un état corrélé à cette limite. Les états corrélés à cette limite sont $^4[\Sigma^-,\Pi,\Delta]_{g,u}$. Ceux qui peuvent être couplés à $III^2\Pi_u$ par couplage spin-orbite se limitent à $^4[\Sigma^-,\Pi,\Delta]_u$. Les courbes de potentiel calculées par Beebe et al. (figure IV.13) montrent que l'état $^4\Delta_u$ suit de près la courbe de potentiel de l'état $III^2\Pi_u$. Un calcul des éléments de matrice de couplage spin-orbite entre ces états permettrait de savoir si la prédissociation de l'état $III^2\Pi_u$ par $^4\Delta_u$ est possible et suffisamment rapide pour concurrencer la dissociation directe. L'état $^4\Delta_u$ peut également dans ce cas prédissocier les états de Rydberg qui convergent vers $III^2\Pi_u$.

(3) Dissociation vers la limite $O(^3P) + O^+(^2P^o)$ à 23,75 eV

L'état $III^2\Pi_u$ se dissocie au-dessus de 23,75 eV de manière importante vers cette nouvelle limite alors que la limite de dissociation à laquelle il est corrélé est à 22,06 eV. Les courbes de potentiel établies par Beebe et al. (figure IV.13) sont des courbes adiabatiques, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de croisement entre les états de même symétrie. L'utilisation de ces courbes est valable dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire tant que la vitesse des noyaux est négligeable devant celle des électrons.

Cependant lorsque la vitesse devient trop importante, ce qui est le cas pour l'état $III^2\Pi_u$ formé à une énergie voisine de 24 eV lorsqu'il arrive au premier croisement évité, la transition d'un état à l'autre est possible. La probabilité de transition ne pourrait être calculée que si l'on disposait des éléments de matrice de l'opérateur $\frac{\partial}{\partial R}$ entre les états adiabatiques de même symétrie et spin. C'est ainsi qu'on peut former des ions fragments dans l'état $^2P^o$.

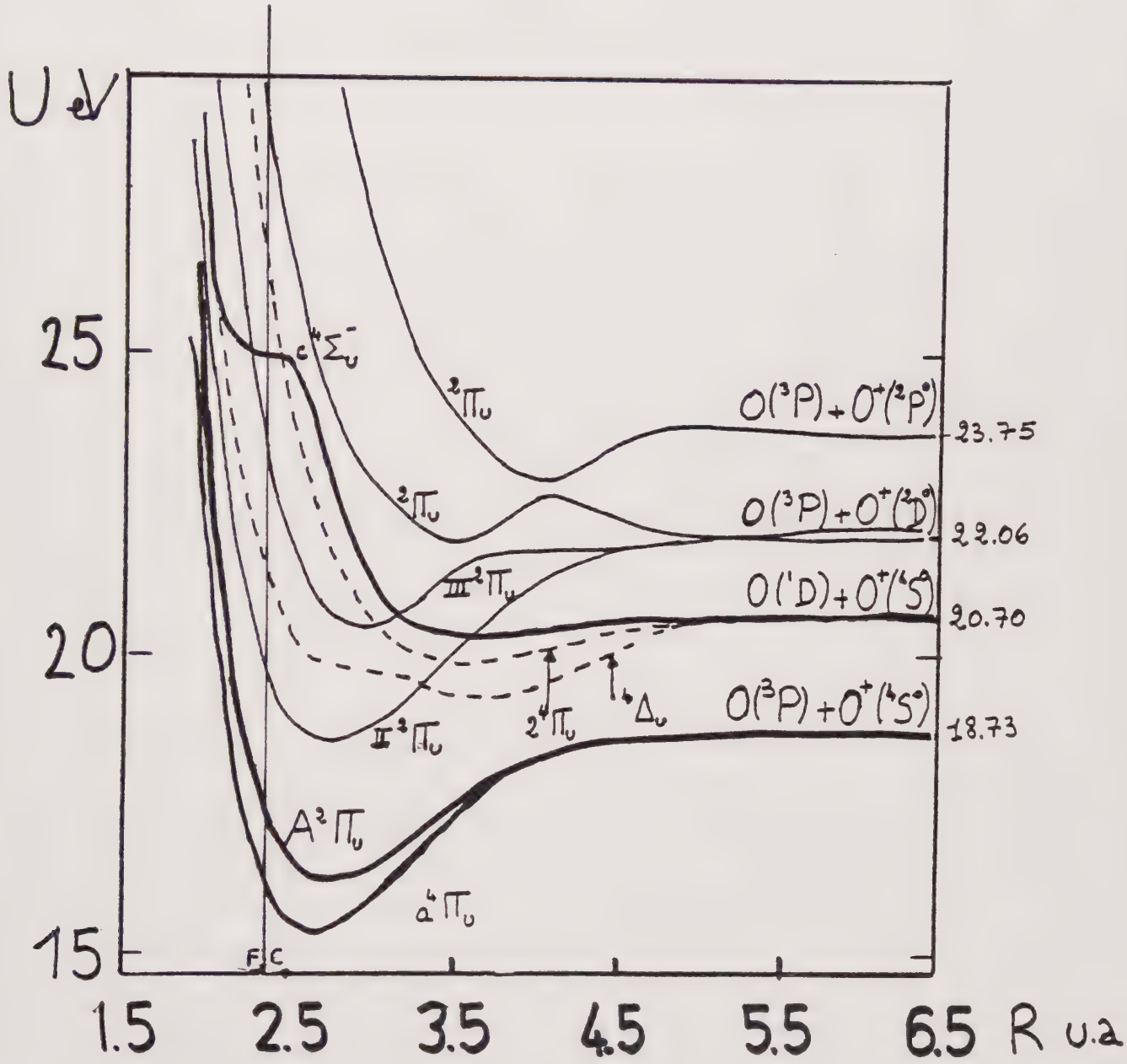


Fig.IV.13:DISSOCIATION DE L'ETAT $^2\Pi_u$ VERS LA LIMITE A 28.78 eV

B.3. Dissociation de l'état $c^4\Sigma_u^-$

a) Analyse des spectres

Une simulation par le calcul du spectre enregistré à 24,57 eV (v = 0) avec des énergies de fragments correspondant aux différentes limites accessibles énergétiquement montre que la dissociation se fait vers trois limites (figure IV.14) :

$O(^3P) + O^+(^4S^o)$ à 18,73 eV à $33 \pm 4\%$

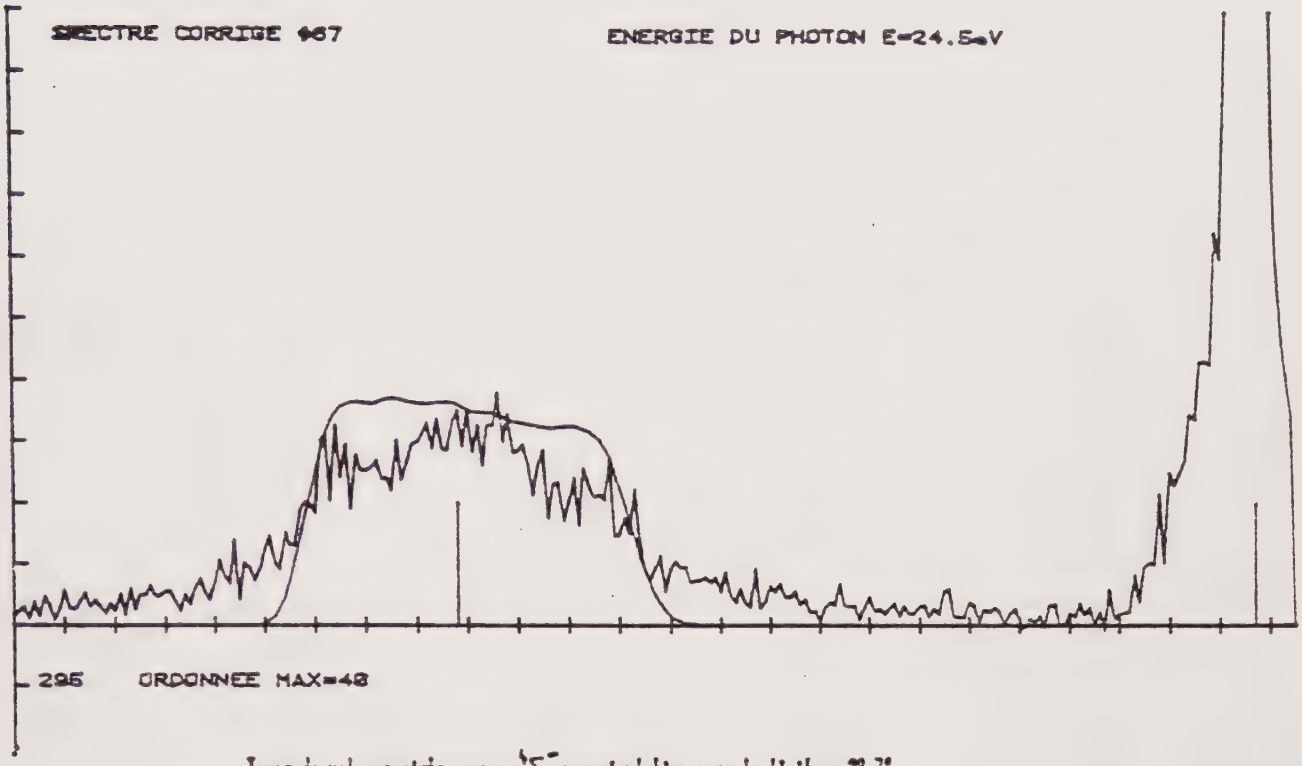
$O(^1D) + O^+(^4S^o)$ à 20,70 eV à $55 \pm 6\%$

$O(^3P) + O^+(^2D^o)$ à 23,70 eV à $12 \pm 2\%$

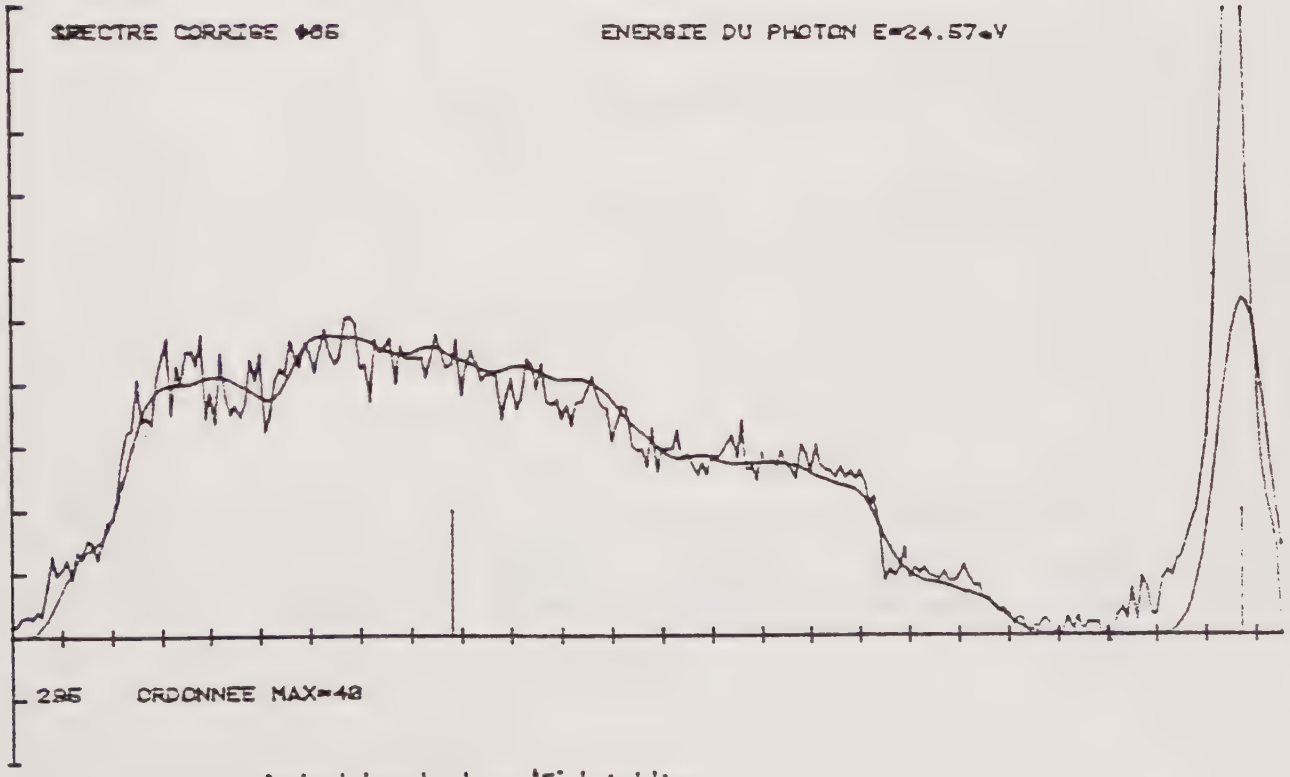
Pour évaluer l'éventuelle contribution d'un continuum sous-jacent ou celle des électrons "chauds" un spectre a été enregistré sous $c^4\Sigma_u^-$ à 24,50 eV (figure IV.14). La statistique de ce spectre est mauvaise car le nombre de starts par seconde reste faible. Il permet cependant de voir que la dissociation se fait essentiellement (à 95 %) vers la limite à 23,75 eV. On peut donc affirmer que l'état c (v = 0) se dissocie vers les deux limites à 18,73 eV et à 20,70 eV.

b) Discussion

L'étude théorique faite par Tanaka et Yoshimine [18] aboutit à la conclusion suivante : bien que les calculs sur la largeur et la hauteur de la barrière de potentiel soient difficiles, on peut néanmoins en conclure que la prédissociation de l'état $c^4\Sigma_u^-$ se fait essentiellement par effet tunnel et conduit donc à la limite $O(^1D) + O^+(^4s^o)$ à 20,70 eV (courbe de potentiel sur la figure IV.15). Nos résultats montrent que ce mécanisme n'est pas le seul puisqu'il y a aussi dissociation vers 18,73 eV et que la durée de vie de l'état $c^4\Sigma_u^-$ est inférieure à 50 ns car il n'y a ni élargissement, ni déformation des spectres sur la partie droite des temps de vol. Quel est l'état qui prédissocie $c^4\Sigma_u^-$ vers 18,73 eV ? Les états corrélés à cette limite et susceptibles



Temps de vol enregistré sous $c^4\Sigma_u^-$ avec stabilisation vers le niveau v=23.7



Spectre de temps de vol pour $c^4\Sigma_u^-$ et stabilisation

Fig.IV.14:DISSOCIATION DE L'ETAT $c^4\Sigma_u^-$

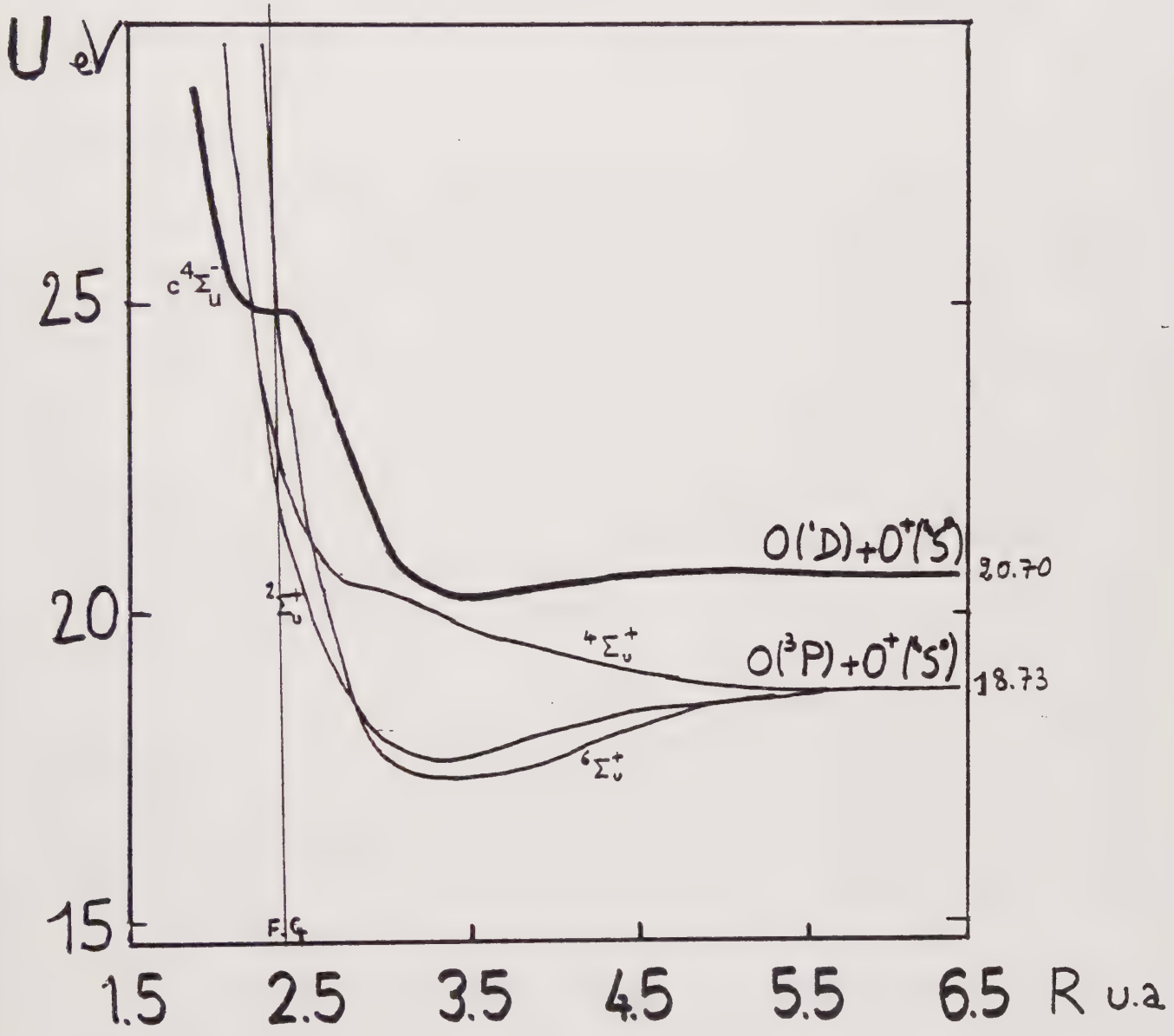


Fig.IV.15:ETUDE DE LA DISSOCIATION DE L'ETAT $c^4\Sigma_u^-$

d'être couplés par couplage spin-orbite à $c^4\Sigma_u^-$ sont de symétrie $^{2,4,6}[\Sigma^+,\pi]_u$. Les courbes de potentiel de Beebe et al. (figure IV.15) montrent que seuls les états Σ_u^+ coupent l'état $c^4\Sigma_u^-$ dans sa partie liée, le facteur de recouvrement étant meilleur pour $^6\Sigma_u^+$. Un calcul des éléments de matrice de couplage spin-orbite permettrait de savoir si ce couplage est assez important pour entrer en concurrence avec la prédissociation par effet tunnel invoqué par Tanaka.

CONCLUSION

La méthode de coïncidences photoélectrons de seuil-photoions permet de déterminer avec une bonne précision l'énergie cinétique des ions fragments produits par dissociation d'un état excité sélectionné et donc de connaitre les limites atteintes ainsi que les rapports de branchement entre ces limites.Voici les principaux résultats obtenus sur la dissociation de O_2^+:

(1) outre la prédissociation de l'état $B^2\Sigma_g^-$ vers la limite $O(^3P)+O^+(^4S^o)$,le niveau vibrationnel v=4 est aussi prédissocié vers la limite $O(^1D)+O^+(^4S^o)$ à environ 10% .Deux mécanismes ont été proposé:la prédissociation directe par l'état $2^4\Pi_g$ et la prédissociation indirecte par l'intermédiaire d'un des états $2^2\Pi_g$ ou $2^4\Sigma_g^+$.

(2) l'état dissociatif $III^2\Pi_u$ ne se dissocie pas uniquement vers la limite à laquelle il est corrélé,mais aussi vers d'autres limites énergétiquement accessibles.Des distributions angulaires à paramètre d'anisotropie négatif ont été mises en évidence lorsque l'ionisation produit des électrons d'énergie quasi-nulle.

(3) l'état lié $c^4\Sigma_u^-$ (v=o) ne se dissocie pas uniquement par effet tunnel vers la limite $O(^1D)+O^+(^4S^o)$ mais est également prédissocié vers la limite $O(^3P)+O^+(^4S^o)$.

* *
*

C H A P I T R E V

ETUDE DE LA PHOTODISSOCIATION DU MONOXYDE DE CARBONE

Les états électroniques excités de l'ion moléculaire CO^+ sont mal connus et n'ont, en général, pas été calculés. Pourtant cet ion joue un rôle important dans l'atmosphère terrestre et en particulier dans l'ionosphère. Les résultats expérimentaux sur sa dissociation sont plutôt rares car le domaine spectral dans lequel apparaissent les limites de dissociation (22 à 40 eV) est inaccessible avec les sources conventionnelles de rayonnement U.V.. Une étude expérimentale par la méthode de coïncidences photo-électrons-photoions est donc justifiée. En particulier elle apportera des informations pour l'étude de la réaction de transfert de charge $Ar^{2+} + CO \rightarrow Ar^+ + C^+ + O$ qui est réalisée au laboratoire de Résonance Electronique et Ionique et qui met en jeu un état excité de l'ion CO^+ d'énergie 25,9 eV.

Avant de passer à l'exploitation des résultats obtenus, faisons le point des connaissances actuelles sur l'ion monoxyde de carbone et sur sa dissociation.

A. ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES SUR L'IONISATION DISSOCIATIVE DE LA MOLECULE CO

A.1. Ionisation et autoionisation du monoxyde de carbone

L'état fondamental de la molécule d'oxyde de carbone est de symétrie $^1\Sigma^+$ (état X). Sa configuration électronique principale est :

$$\underbrace{(\sigma 1s)^2}_{\text{coeur}} \; (\sigma^* 1s)^2 \; (\sigma 2s)^2 \; (\sigma^* 2s)^2 \; (\pi 2p)^4 \; (\pi 2p)^2$$

L'absorption d'un photon par la molécule CO prise dans son état fondamental conduit, d'après les règles de sélection d'une transition dipolaire, aux états moléculaires de symétrie

$^1\Sigma^+$ ou $^1\Pi$. Pour des photons d'énergie supérieure à 14 eV ces états moléculaires excités se trouvent dans le continuum d'ionisation.

Les états de l'ion atteints par excitation photonique à partir du fondamental sont de symétrie $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$. Les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ sont bien connus par spectroscopie d'émission [22], leurs courbes de potentiel ont été calculées et ils ont été observés en spectroscopie de photoélectrons [25] (figure V.1). Leurs configurations électroniques principales sont des configurations monoexcitées; ce sont, en omettant d'écrire les orbitales de coeur :

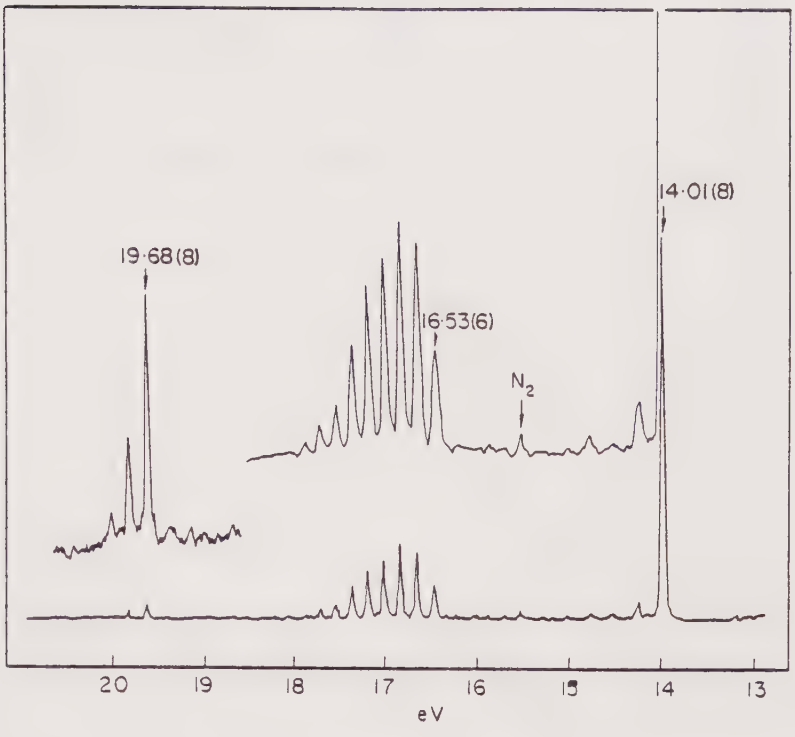
$$X^2\Sigma^+ \quad : (\sigma 2s)^2 \ (\sigma^* 2s)^2 \ (\pi 2p)^4 \ (\pi 2p)^1$$

$$A^2\Pi \quad : (\sigma 2s)^2 \ (\sigma^* 2s)^2 \ (\pi 2p)^3 \ (\pi 2p)^2$$

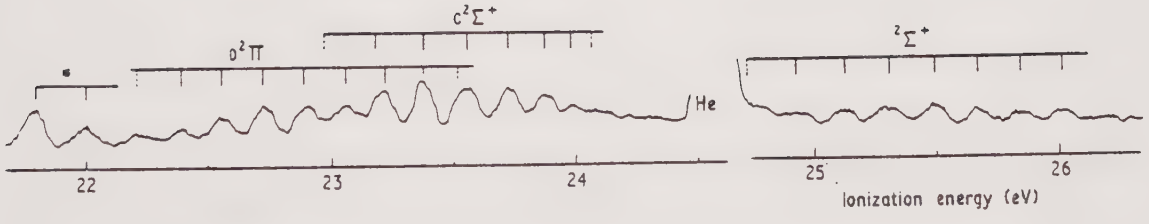
$$B^2\Sigma^+ \quad : (\sigma 2s)^2 \ (\sigma^* 2s)^1 \ (\pi 2p)^4 \ (\pi 2p)^2$$

Ce n'est qu'assez récemment qu'ont été obtenus des résultats expérimentaux sur des états de la molécule ou de l'ion d'énergies supérieures à 20 eV. Des spectres d'absorption obtenus en utilisant la lumière émise par un synchrotron [26] révèlent l'existence de séries de Rydberg autoionisées convergeant vers des états excités. La comparaison des progressions observées en absorption avec les spectres de photoélectrons obtenus par la raie de résonance de l'hélium II a permis d'identifier ces états [26,27] : ce sont les états $C^2\Sigma^+$, $E^2\Sigma^+$, $F^2\Sigma^+$ et $D^2\Pi$ de l'ion CO^+. Les spectres de photoélectrons (figure V.1) présentent entre 22 et 26 eV une faible structure de bandes dont l'intensité est de l'ordre de quelques pour cent de celles correspondant aux transitions vers les états X, A ou B. Nous faisons les mêmes observations sur les spectres de photoélectrons de "seuil" que nous avons enregistrés en vue de l'étude de la dissociation par la méthode des coïncidences photoion-photoélectron de seuil (figure V.2).

Ces bandes sont dues à des transitions vers des états dont la configuration électronique principale est multiplement excitée.



Spectre de photoélectrons obtenu par Turner avec 20 eV



Spectre de photoélectrons obtenu par Codling et Potts

Fig.V.1:SPECTRES DE PHOTOELECTRONS

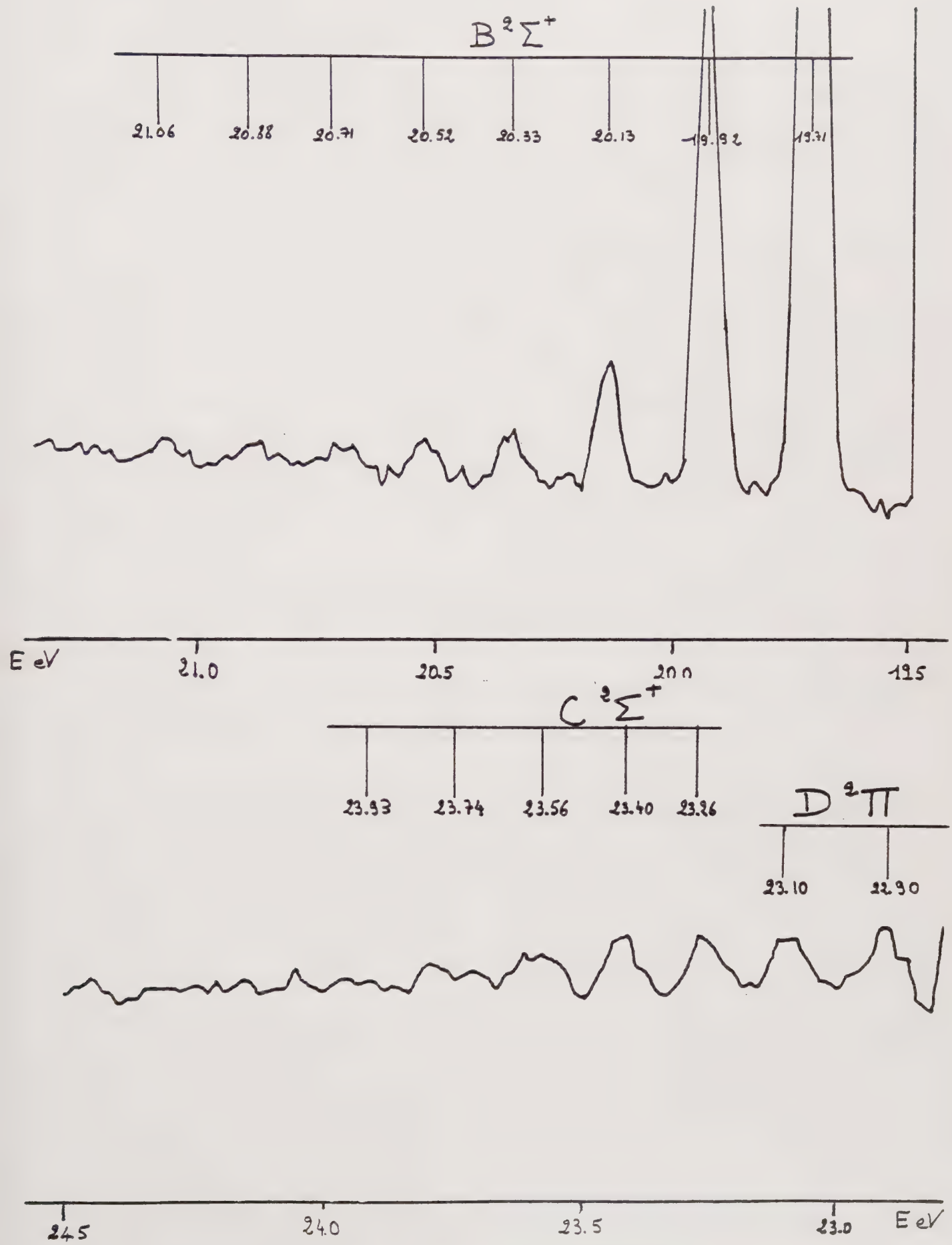


Fig.V.2:SPECTRES DE PHOTOELECTRONS DE SEUIL

Ces transitions, interdites dans le modèle à électrons indépendants, sont possibles par interaction de configuration avec un état de même symétrie et de configuration électronique principale monoexcitée ("emprunt" de la force d'oscillateur [28]).

Les calculs d'interaction de configuration faits par Okuda et Jonathan [29] sur de telles transitions interdites sont en accord avec les attributions faites sur les spectres de photoélectrons par Codling et Potts [26] puis par Åsbrink et al. [27].

C'est ainsi qu'ils attribuent, par comparaison aux séries de Rydberg observées en absorption, la structure située vers 22,3 eV à l'ionisation vers l'état $D^2\Pi$. Cet état est représenté principalement par deux configurations électroniques multi-excitées :

$$D^2\Pi \;:\; \begin{cases} (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)\ (\pi 2p)^2\ (\sigma 2p)^2\ (\pi^* 2p)^1 \\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^2\ (\pi 2p)^4\ \qquad\ (\pi^* 2p)^1 \end{cases}$$

mais aussi à 1,6 % par la configuration électronique principale de l'état $A^2\Pi$ qui, elle, est monoexcitée [29].

Ils attribuent de même les deux séries observées entre 23 et 25 eV à l'ionisation vers des états multi-excités de symétrie $^2\Sigma^+$, ionisation rendue possible par "emprunt" aux états de même symétrie $B^2\Sigma^+$ et $2\Sigma^+((\sigma 2s)^{-1})$ [29]. La configuration électronique principale de ces états est :

$$(\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)\ (\pi 2p)^4\ (\sigma 2p)^1\ (\pi^* 2p)^1$$

Nous avons observé la première de ces séries en spectroscopie de photoélectrons de seuil (figure V.2) et la progression observée est en bon accord avec celles de Codling [26] et Åsbrink [27]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

énergie en eV

Codling et Potts (26)	Asbrink (27)	nos résultats
22.97	23.039	———
23.18	23.212	23.26
23.372	23.383	23.40
23.549	23.559	23.56
23.716	23.732	23.74
23.865	23.874	23.93
23.975	23.994	———

Cette progression, attribuée à l'état $C^2\Sigma^+$, présente un paramètre d'anharmonicité anormalement grand [26] qui peut être expliqué par un croisement évité entre cet état et l'état $^2\Sigma^+$ situé juste au-dessus et donne un renseignement sur l'allure des courbes de potentiel des états de l'ion moléculaire CO^+.

A.2. Courbes de potentiel des états de l'ion CO^+

Très peu de calculs théoriques ont été faits sur ces états. Exceptées celles des états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ les autres courbes présentées (figure V.3) sont des courbes de Morse dont les paramètres sont évalués à partir de données spectroscopiques. Les courbes en pointillés sont déduites des travaux de Locht [30] sur l'ionisation dissociative de CO par impact électronique.

A.3. Dissociation ou prédissociation de l'ion CO^+

La plupart des résultats sur l'ionisation dissociative du monoxyde de carbone ont été obtenus par des méthodes d'impact électronique [30, 31, 32]. Locht [30] a étudié la nature et l'énergie des ions produits par la méthode des potentiels retardés

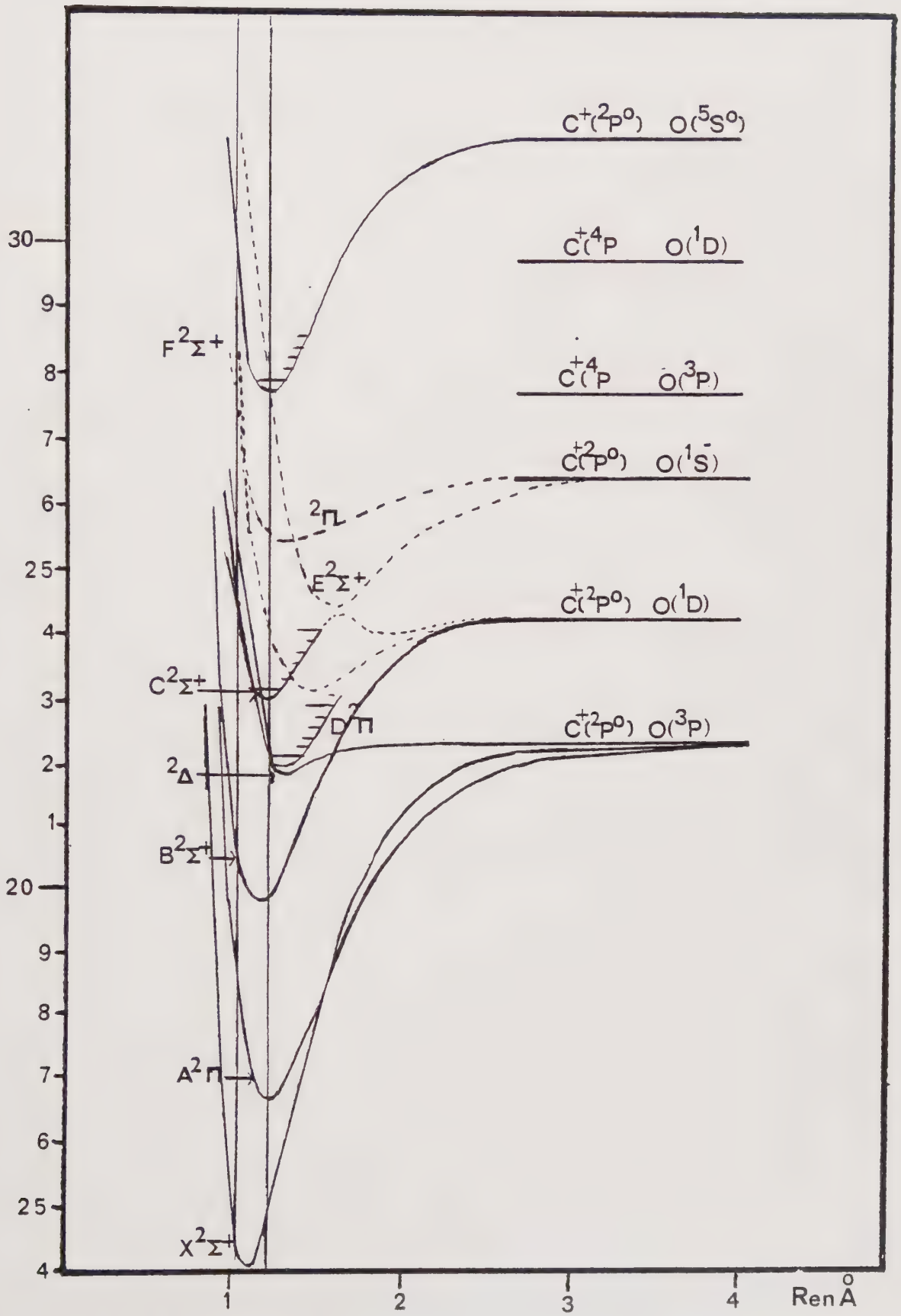


Fig.V.3:COURBES DE POTENTIEL D'ETATS DE CO^+

combinée à une analyse par spectrométrie de masse. Le manque de calculs théoriques sur les courbes de potentiel des états de l'ion CO^+ ne lui a pas permis de donner une interprétation précise aux phénomènes observés. Dans ces expériences d'impact électronique, on forme non seulement les états optiquement permis, mais aussi des états de spins et de symétries différentes, ce qui rend l'interprétation difficile.

Les sections efficaces de photoionisation et de photoionisation dissociative ont été mesurées par des techniques de spectrométrie de masse [33] qui présentent malheureusement l'inconvénient de discriminer les fragments énergétiques. Masuoka et Samson [34] ont donc utilisé un spectromètre de masse à temps de vol qui, comme le nôtre, permet de supprimer la discrimination. Leurs résultats sur la dissociation de CO [35] ainsi que ceux de Wight et al. [33] sont reportés sur la figure V.4, mais ne donnent aucun renseignement sur les limites atteintes.

La technique de coïncidences photoélectrons de seuil-photoions est donc particulièrement intéressante car, par rapport à l'expérience faite par Locht, elle permet d'exciter un état de l'ion *optiquement permis* et, par rapport aux résultats de Masuoka et Samson, elle permet de déterminer la nature et surtout *l'énergie cinétique* des fragments issus d'un état de l'ion *d'énergie déterminée*, donc les limites atteintes et les rapports de branchement entre ces différentes limites

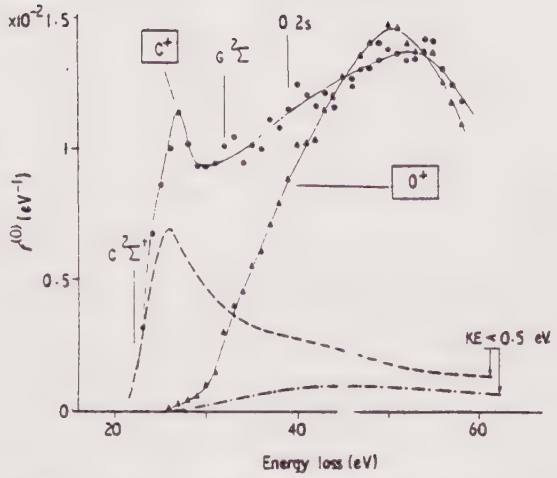


Figure 9. Oscillator strengths for dissociative ionization of CO. ●, this work, $C^+ + O$; ▲, this work, $O^+ + C$; broken and chain curves, El-Sherbini and Van der Wiel (1972), using mass spectrometer with strong discrimination against ions with more than 0·5 eV kinetic energy.

Sections efficaces de formation de C^+ et O^+ obtenues par Wight(23)

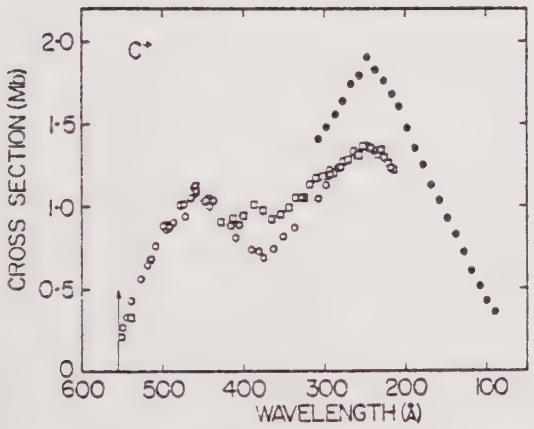


FIG. 3. Partial dissociative photoionization cross sections for C^+ as a function of wavelength. ○, present data obtained with the magnetic mass analyzer; ●, present data with the time-of-flight mass spectrometer; □, Wight *et al.*[2] The vertical arrow indicates the onset for C^+.

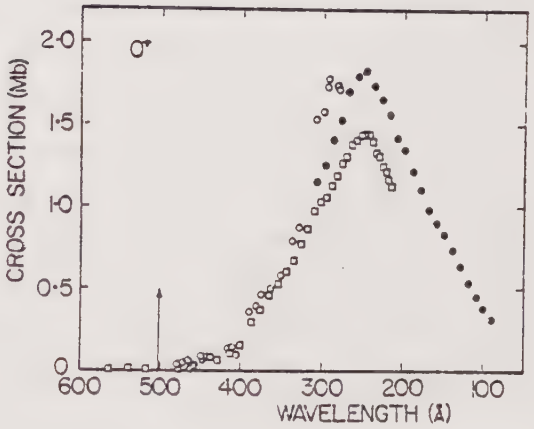


FIG. 4. Partial dissociative photoionization cross sections for O^+ as a function of wavelength. ○, present data obtained with the magnetic mass analyzer; ●, present data with the time-of-flight mass spectrometer; □, Wight *et al.*[2] The vertical arrow indicates the onset for O^+.

Sections efficaces de formation de C^+ et O^+ obtenues par Masuoka(25)

Fig.V.4:SECTIONS EFFICACES DE FORMATION DE C^+ ET O^+

B. ANALYSE DES SPECTRES EXPERIMENTAUX ET PRINCIPAUX RESULTATS SUR LES VOIES DE DISSOCIATION

Notre but a été d'explorer par la méthode de coïncidences la région comprise entre 22,3 et 32 eV, située au-dessus de la première limite $C^+(^2P^o) + O\ (^3P)$. Nous avons cherché à mettre en évidence les différentes limites atteintes en choisissant des énergies d'excitation voisines de chacune des limites $C^+ + O$ ou $C + O^+$ calculées par Moore [36] (figure V.5). Par souci de clarté nous avons numéroté ces limites séparément pour les deux voies possibles : $C^+(1)$, $C^+(2)$ ... et $O^+(1)$, $O^+(2)$ ...

Dans cette première étude du monoxyde de carbone, nous n'avons pas cherché à obtenir une très bonne statistique. Les spectres de temps de vol obtenus (figure V.6 et suivantes) ont une allure disymétrique due à l'existence possible des deux ions fragments C^+ et O^+ : la partie gauche donne des renseignements sur le fragment C^+, la partie droite sur le fragment O^+, la partie médiane résulte de la contribution des deux fragments. La mauvaise statistique nous permet néanmoins de déterminer les limites atteintes et, dans les cas favorables, d'évaluer les rapports de branchement. Ces résultats sont obtenus par simulation par le calcul des spectres expérimentaux. Dans ces calculs on a considéré le champ extracteur comme uniforme en lui donnant la valeur qui permet de reproduire la largeur d'un pic de référence (41,5 eV ici). Un des spectres a été étudié en tenant compte de la perturbation de l'aiguille (figure V.9) pour évaluer la marge d'erreur des autres résultats : la statistique insuffisante des spectres couvre largement cette erreur.

Nous étudierons successivement la dissociation conduisant à la production de l'ion fragment C^+, de l'ion fragment O^+, avant de terminer par un récapitulatif donnant les rapports de branchement entre les différentes limites. Si E est l'énergie cinétique

energies en e V.

$O^+(^4S^\circ)\ C(^5P)$ 32.21 — $C^+(^4P)\ O(^4S)$ — 31.98

$C^+(^2P^\circ)\ O(^3S^\circ)$ 31.89

$C^+(^2D)\ O(^3P)$ 31.66

$C^+(^2P^\circ)\ O(^5S^\circ)$ 31.51

$O^+(^2P^\circ)\ C(^1D)$ 31.01

$O^+(^2D^\circ)\ C(^1S)$ 30.74

$O^+(^2P^\circ)\ C(^3P)$ 29.75 — $C^+(^4P)\ O(^1D)$ 29.67

$O^+(^2D^\circ)\ C(^1D)$ 29.32

$O^+(^4S^\circ)\ C(^5S^\circ)$ 28.91

$O^+(^2D^\circ)\ C(^3P)$ 28.05 — 27.98

$C^+(^4P)\ O(^3P)$ 27.70

$O^+(^4S^\circ)\ C(^1S)$ 27.41 — 27.58

27.18

$C^+(^2P^\circ)\ O(^1S)$ 26.56 — 26.70

$O^+(^4S^\circ)\ C(^1D)$ 25.99 — 25.99

$O^+(^4S^\circ)\ C(^1D)$ 24.73 — 24.79

$C^+(^2P^\circ)\ O(^1D)$ 24.34 — 24.37

23.76 — 23.65

Fig.V.5: LIMITES DE DISSOCIATION DE CO^+ ET VALEURS EXPERIMENTALES

$C^+(^2P^\circ)\ O(^3P)$ 22.37 — 22.55 — 22.38

totale de dissociation, l'énergie E_{C^+} de l'ion C^+ (respectivement E_{O^+} de l'ion O^+) est :

$$E_{C^+} = \frac{16}{28} E \quad \text{(respectivement } E_{O^+} = \frac{12}{28} E\text{)}$$

B.1. Formation de l'ion fragment C^+

a) Limite $C^+(^2P^o) + O(^3P)$ à 22,37 eV

Le spectre de temps de vol enregistré à 22,38 eV présente un pic étroit centré autour du temps de vol correspondant à un ions C^+ d'énergie nulle (figure V.6) : il y a dissociation vers la limite $C^+(1)$; la largeur du pic est due à l'effet d'agitation thermique. La largeur des spectres enregistrés à énergies plus élevées (22,55 et 23,65 eV) est en bon accord avec la valeur de 22,37 eV calculée [36] pour la limite $C^+(1)$.

Au seuil, vers 22 eV, on atteint l'état lié $D^2\Pi$ qui est vraisemblablement prédissocié ; on est d'accord sur ce point avec l'interprétation donnée par Locht. L'état $^2\Delta$, corrélé à la limite $C^+(1)$, peut, d'après les règles de couplage spin-orbite, être responsable de la prédissociation.

A énergie d'excitation plus élevée (vers 23,5 eV) on atteint l'état $C^2\Sigma^+$ optiquement permis. Parmi les nombreux états corrélés à la limite étudiée, les états de symétrie $^{2,4}[\Sigma^+, 2\Sigma^-, 2\Pi]$ peuvent par couplage spin-orbite (ou rotationnel pour les états Π) prédissocier l'état C. Parmi eux les états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ sont a priori exclus car leurs courbes de potentiel sont éloignées de celle de l'état C. Dans cette région Locht a considéré la transition vers l'état $^2\Delta$, dissociatif dans la région de Franck-Condon, pour expliquer les résultats. Cette explication est erronée puisque dans notre expérience cet état ne peut pas être atteint (interdit optiquement).

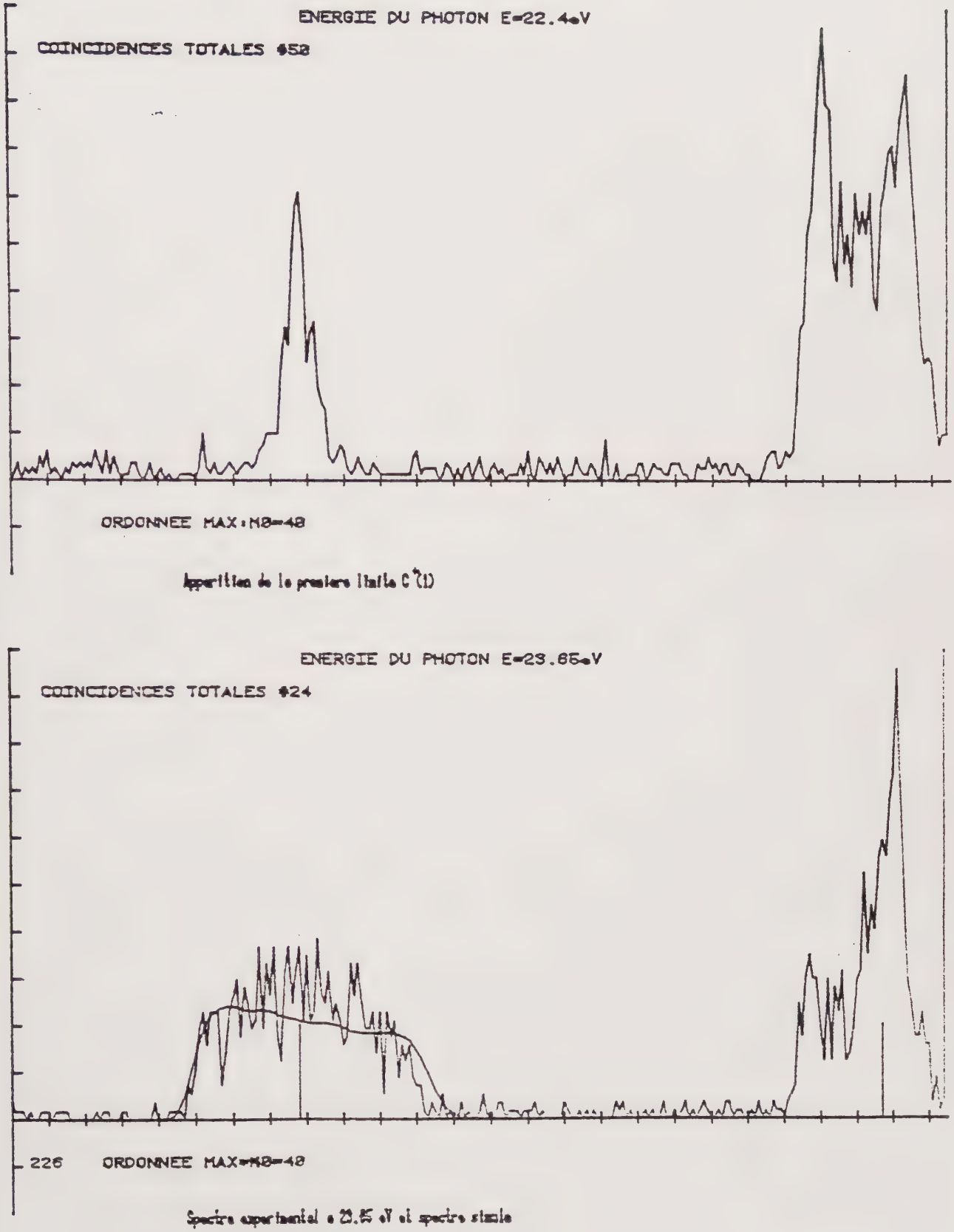


Fig.V.6:DISSOCIATION DE CO^+ VERS LA PREMIERE LIMITE $C^+(1)$

b) Limite $C^+(^2P^o) + O(^1D)$ à 24,34 eV

A 24,37 eV (figure V.7) la dissociation se fait vers les deux limites accessibles dans un rapport évalué à 4:1 en faveur de $C^+(1)$. A énergie d'excitation plus élevée (24,8 eV) le rapport s'inverse et est alors de 1:2 en faveur de $C^+(2)$. Locht a proposé un mécanisme de dissociation directe mais sans pouvoir préciser par quel état. L'inversion observée sur le rapport de branchement jointe au fait de l'existence d'un croisement évité entre l'état $C^2\Sigma^+$ et d'un autre état $^2\Sigma^+$ (courbes de potentiel figure V.3) nous permet de proposer les mécanismes suivants : pour des énergies d'excitation inférieures à une valeur non déterminée, mais inférieure à 24,8 eV, l'état $C^2\Sigma^+$ lié est essentiellement prédissocié par des états corrélés à la limite $C^+(1)$, pour des énergies supérieures on atteint le continuum de l'état C. Des états de symétrie $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$, corrélés à la limite $C^+(1)$, dissociatifs et situés à des énergies inférieures à 24,8 eV dans la région de Franck-Condon, peuvent éventuellement fournir une autre explication.

c) Limite $C^+(^2P^o) + O(^1S)$ à 26,56 eV

Alors que Locht [30] n'a pas observé cette limite au seuil nous l'observons au contraire dès 26,70 eV (figure V.8). Le rapport de branchement entre cette limite et la limite $C^+(2)$ reste cependant faible (1:7). A 26,70 eV la limite $C^+(1)$ n'apparaît pas.

Par contre, elle apparaît sur les spectres enregistrés à 27,2 eV et 27,6 eV (figure V.9) dans une part non négligeable. La dissociation vers les limites respectives $C^+(1)$, $C^+(2)$ et $C^+(3)$ se fait dans la proportion 2:4:1.

Les seuls états corrélés à la troisième limite sont $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$. Les courbes de potentiel de ces états, représentées en pointillés sur la figure V.3, semblent favoriser l'état $^2\Pi$ situé

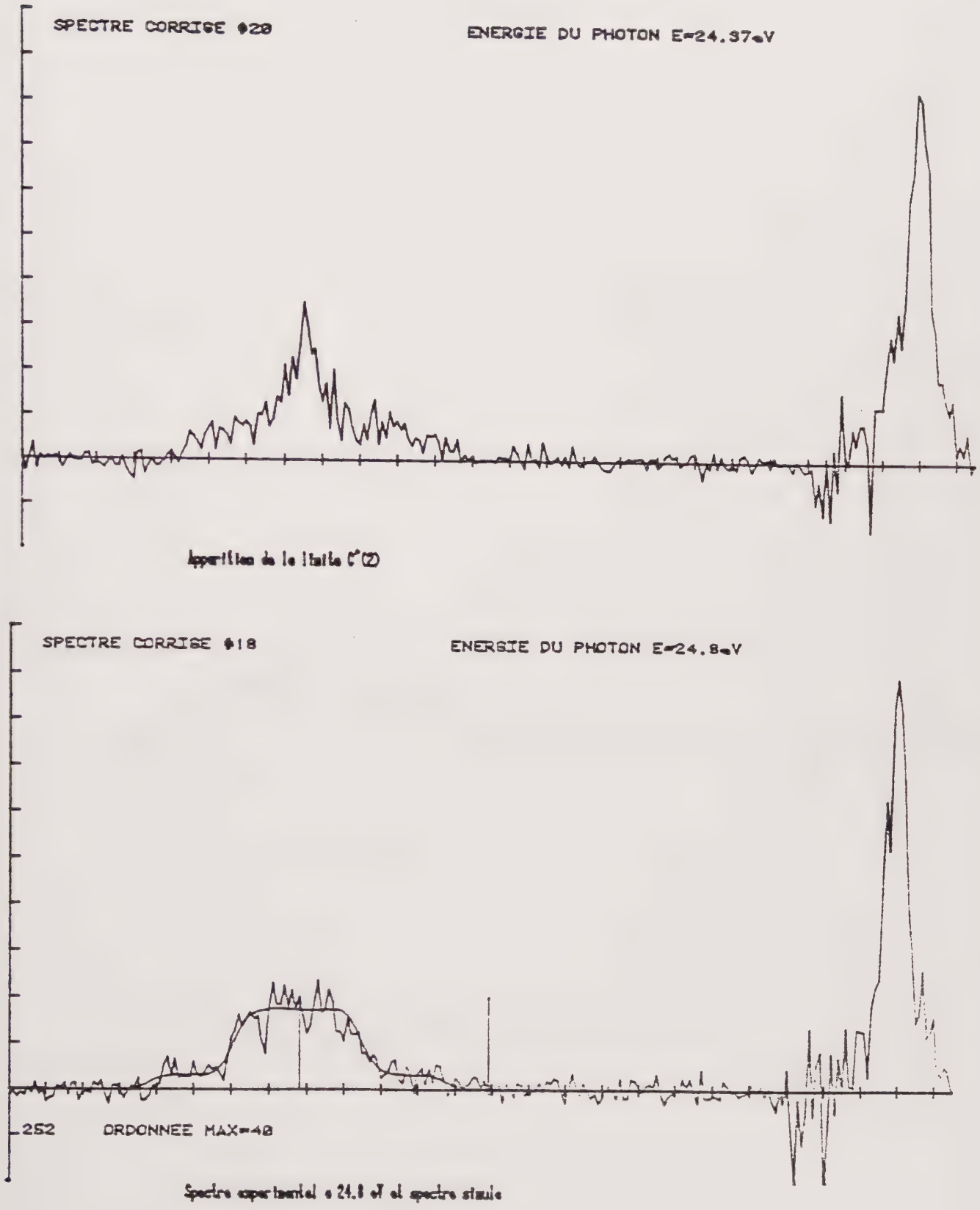


Fig.V.7:APPARITION DE LA DEUXIEME LIMITE $C^+(2)$

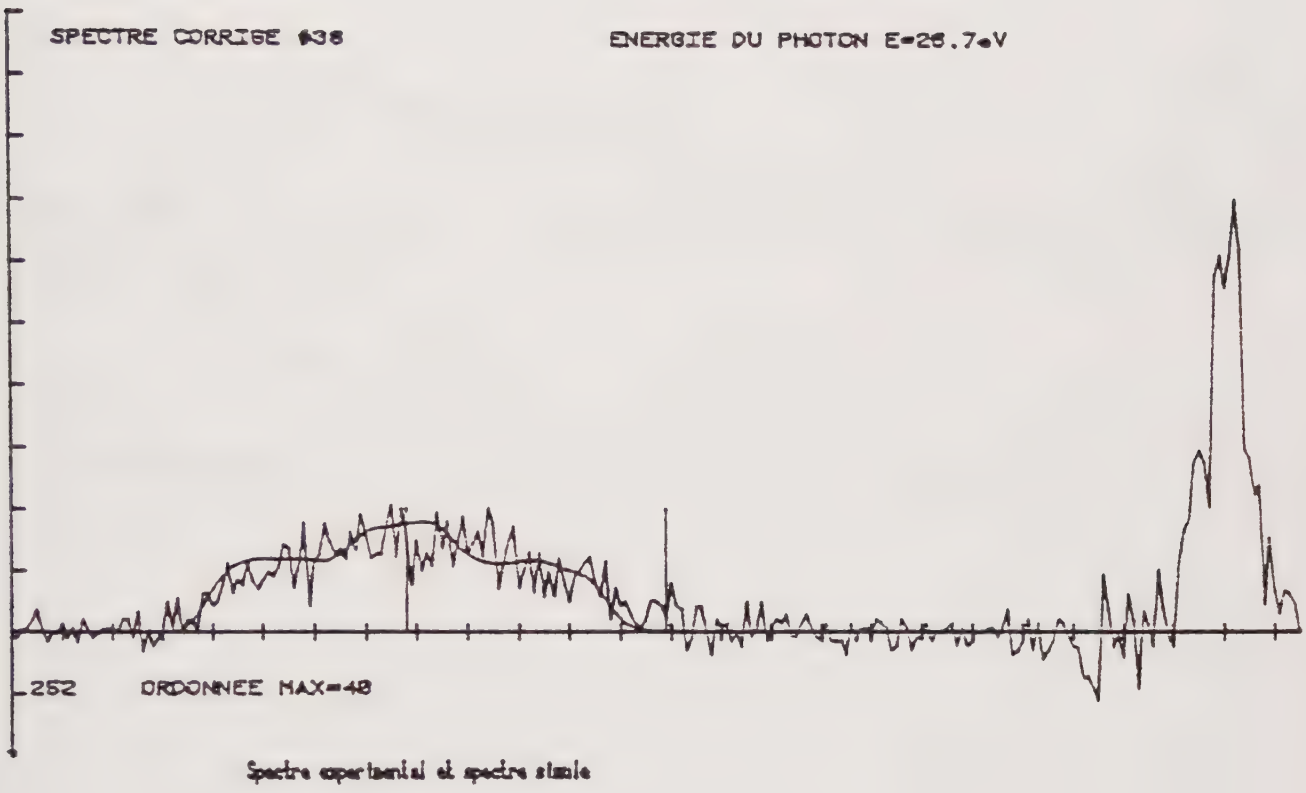
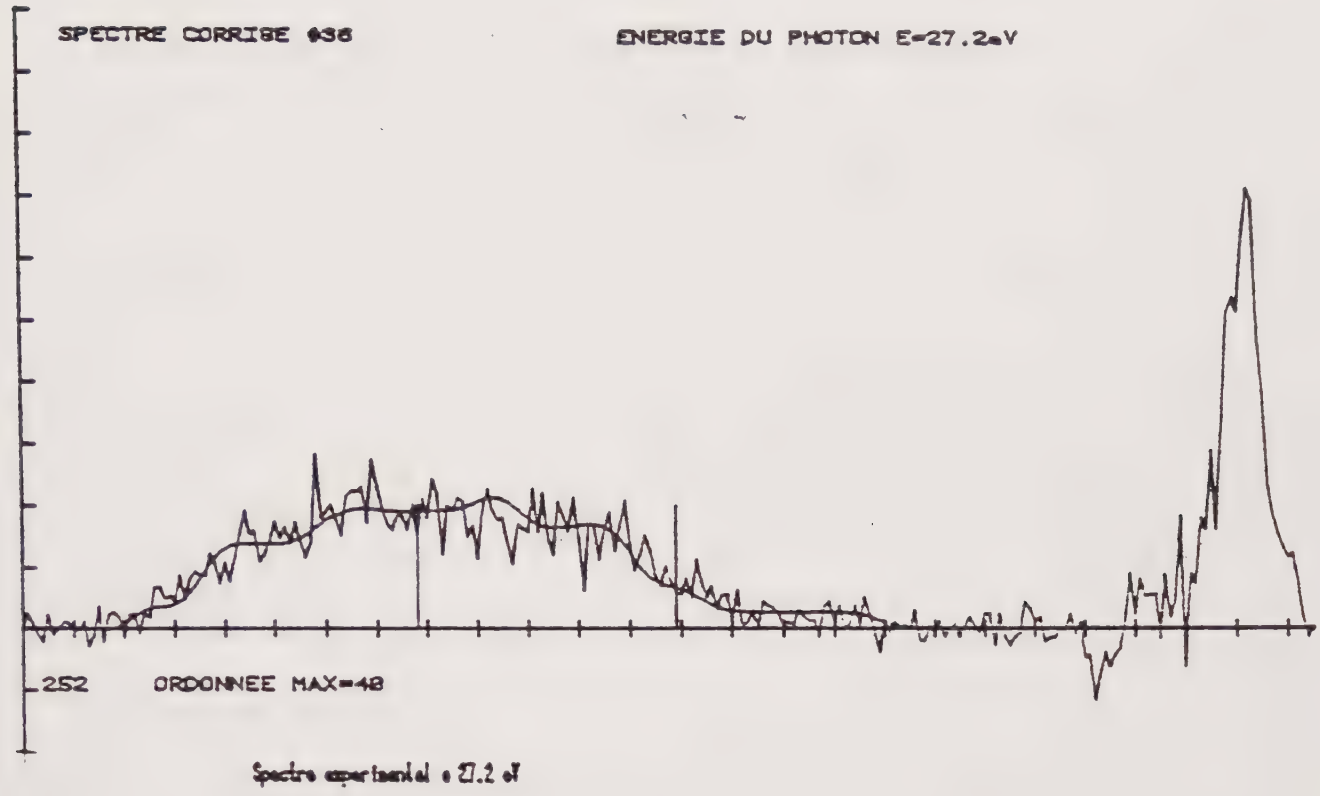
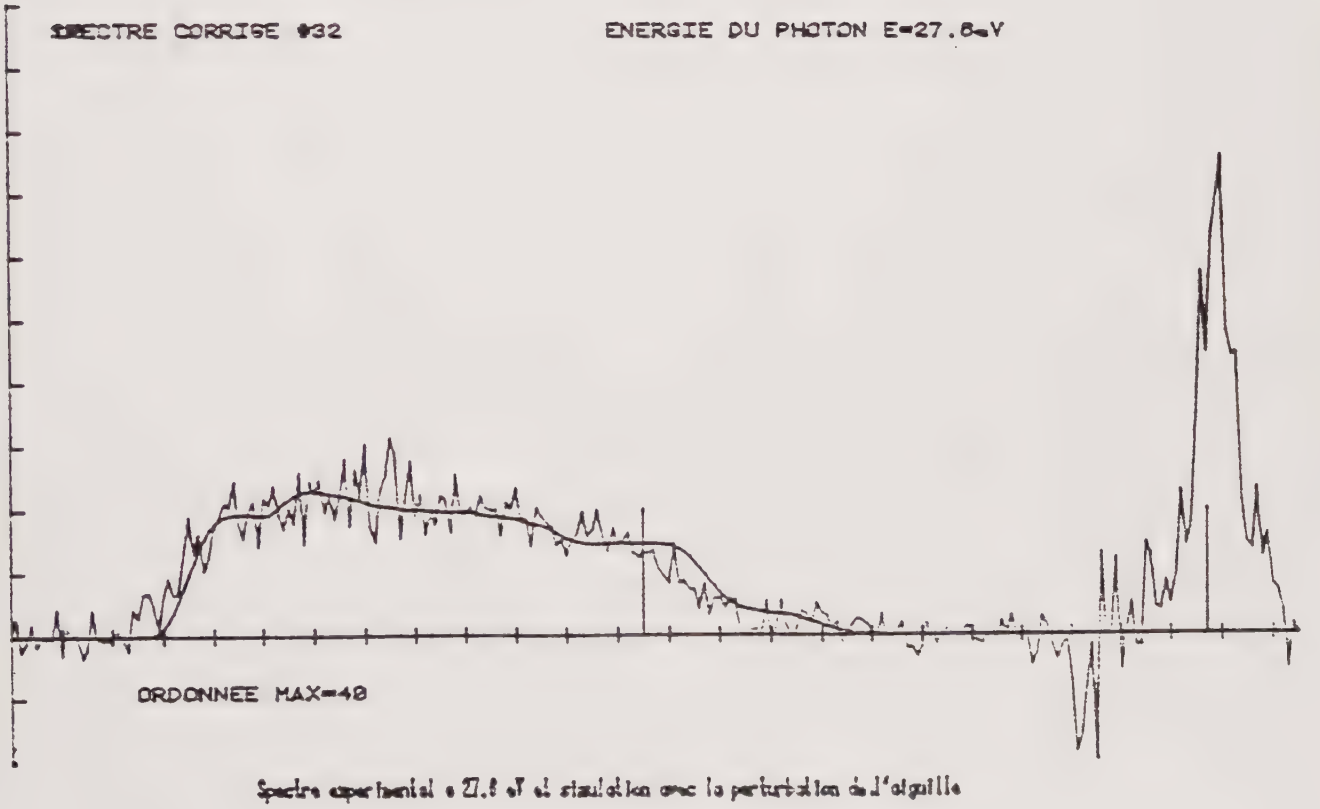


Fig.V.8:SPECTRE DE TEMPS DE VOL A 26.7 eV



Spectre expérimental à 27.2 eV



Spectre expérimental à 27.6 eV et simulation avec la perturbation de l'aiguille

Fig.V.9:SPECTRES DE TEMPS DE VOL A 27.2 eV ET 27.6 eV

dans la région de Franck-Condon. Des calculs de section efficace de formation de cet état permettraient de conclure si ce mécanisme d'ionisation directe est plausible. Locht n'a pas proposé ce mécanisme car il n'a pas vu de fragments au seuil.

d) Limite $C^+(^4P) + O(^3P)$ à 27,70 eV

A 28,00 eV (figure V.10) il y a dissociation vers cette limite dans une faible proportion. A cette énergie il est possible d'atteindre l'état $F^2\Sigma^+$ qui serait alors prédissocié vers différentes limites. Le grand nombre d'états ainsi mis en jeu ne nous permet pas de conclure. Il est à noter que la dissociation vers la limite $C^+(1)$ a disparu.

e) Limites supérieures

Nous n'avons enregistré qu'un spectre à haute énergie (32 eV) afin de voir si le grand nombre de limites accessibles énergétiquement ne rendait pas impossible l'interprétation de ce spectre (figure V.11). Le résultat est positif car on trouve que les deux limites $C^+(4)$ et $C^+(5)$ sont atteintes.

B.2. Formation de l'ion fragment O^+

La faible disymétrie de la plupart des spectres de temps de vol prouve que la section efficace de production de O^+ reste faible devant celle de C^+. Ces résultats sont en accord avec les sections efficaces mesurées par Wight et al. [33] et Masuoka et Samson [35] qui situent le seuil d'apparition de C^+ vers 22,48 eV, celui de O^+ vers 25,86 eV et trouvent que jusqu'à 30 eV la section efficace pour former O^+ est environ dix fois plus petite que celle pour former C^+.

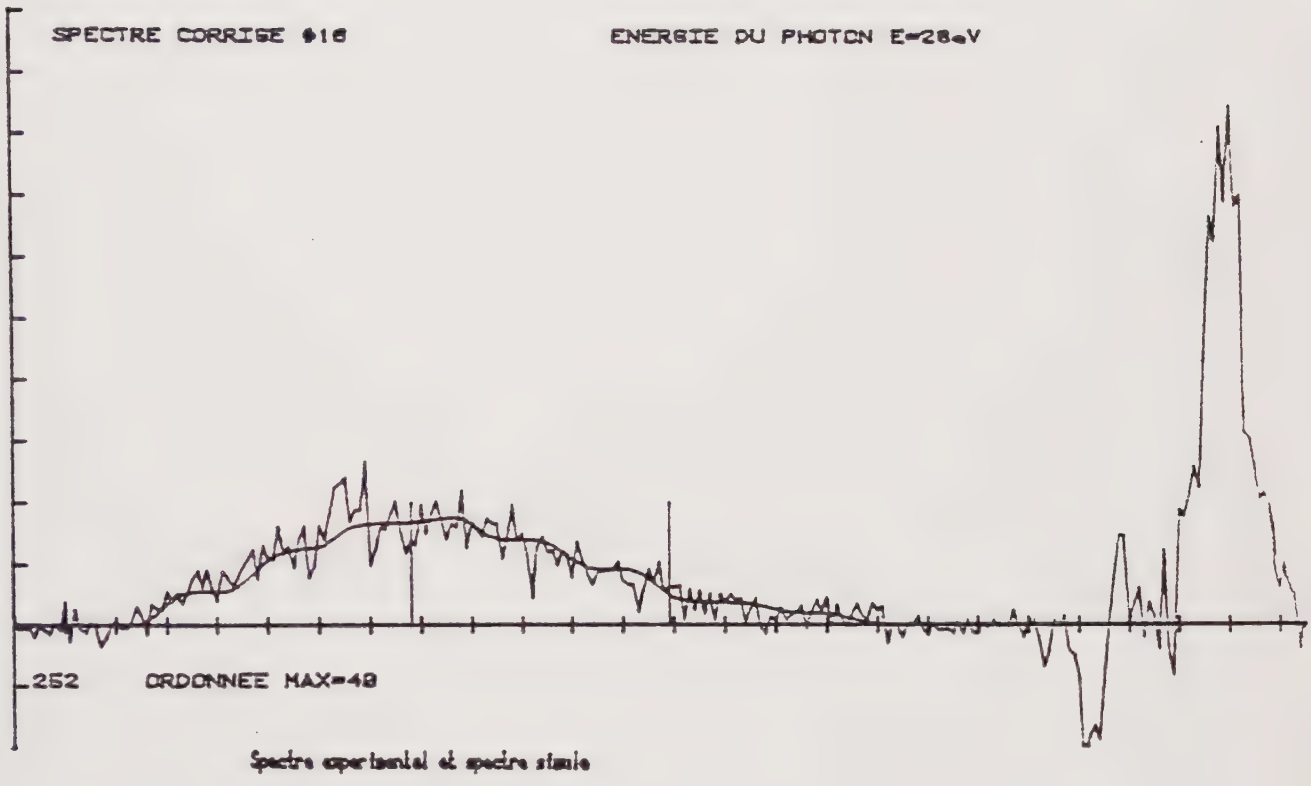


Fig.V.18:SPECTRE DE TEMPS DE VOL A 28.00 eV

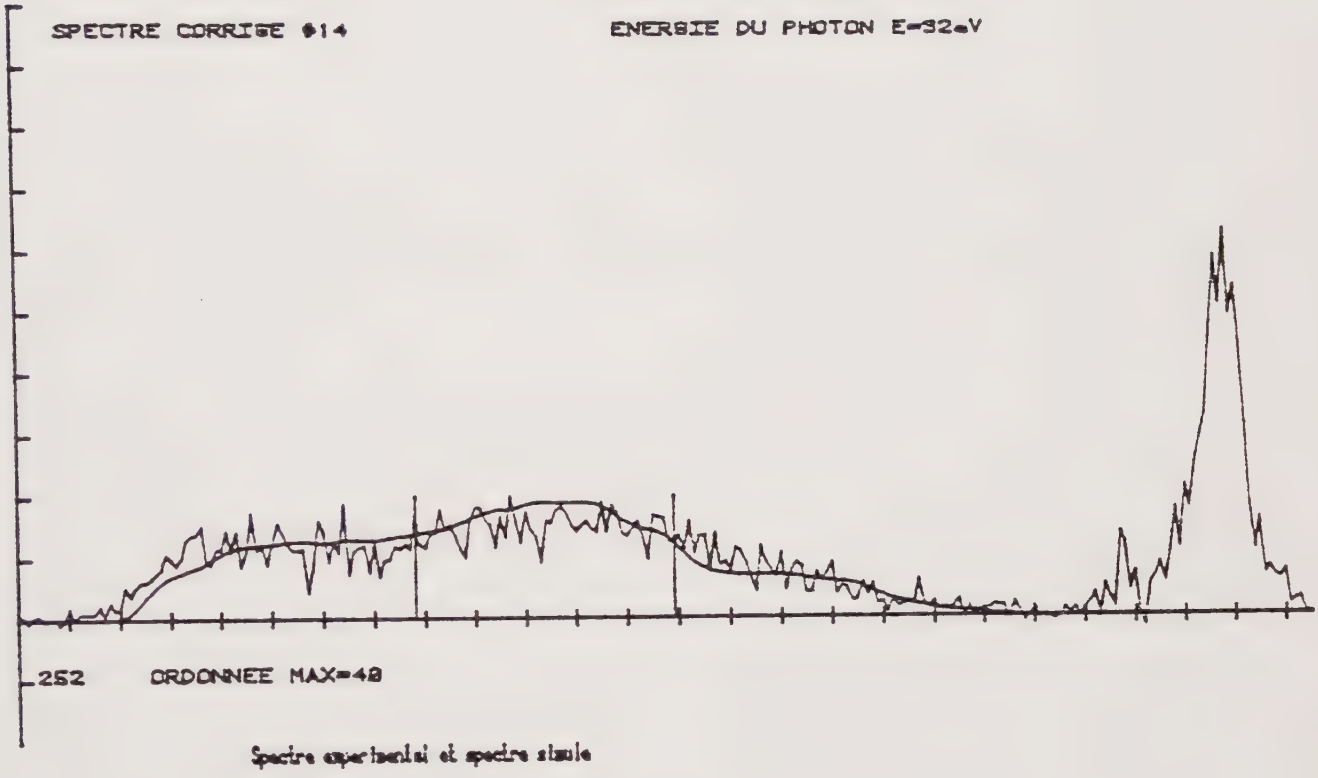


Fig.V.11:SPECTRE DE TEMPS DE VOL A ENERGIE ELEVEE (32 eV)

a) Limite $O^+(^4S^o) + C(^3P)$ à 24,73 eV

La simulation par le calcul du spectre enregistré à 24,8 eV (figure V.7) révèle la présence du fragment O^+ en très faible quantité (2 à 4 %).

b) Limite $O^+(^4S^o) + C(^1D)$ à 25,99 eV

A 26 eV il est impossible de distinguer une éventuelle dissociation vers cette limite du pic dû à la dissociation vers la limite $C^+(2)$. Par contre, le spectre enregistré à 27,2 eV (figure V.9) met en évidence la dissociation vers cette limite $O^+(1)$ dans une proportion voisine de 12 %. Locht [30] propose pour ce mécanisme un état $^4\Sigma^+$ dont on exciterait la partie répulsive. Le manque de calculs théoriques ne permet pas de confirmer cette hypothèse.

c) Limite $O^+(^4S^o) + C(^1S)$ à 27,41 eV

Le spectre enregistré à 27,6 eV (figure V.9 : simulé par un calcul qui tient compte de la perturbation de l'aiguille) montre que la dissociation vers O^+ reste faible (4,4 % à 0,2 % près). La nouvelle limite $O^+(3)$ énergétiquement accessible est atteinte ainsi que la limite $O^+(2)$ dans des proportions équivalentes. Les états corrélés à cette limite sont si nombreux qu'aucune interprétation ne peut être donnée.

A 28,00 eV le rapport de dissociation entre C^+ et O^+ évolue de manière appréciable ; la dissociation vers O^+ représente environ 16 % de la dissociation totale.

d) Limites supérieures

A 32 eV la dissociation vers (O^+ + C) représente environ 34 % de la dissociation totale (figure V.11). Plusieurs limites

sont atteintes, principalement celle à 29,75 eV. Une simulation par le calcul permet d'évaluer les rapports de branchement entre ces différentes limites.

Nous allons rassembler les résultats obtenus sur ces différentes limites pour avoir une vue d'ensemble sur la dissociation du monoxyde de carbone.

B.3. Rapports de branchements entre les différentes limites

Voyons dans quelle limite nous pouvons comparer nos résultats sur les sections efficaces de formation de C^+ et O^+ à ceux de Masuoka et Samson[35].

Energie d'excitation eV	Numéros des limites atteintes et rendements relatifs (*)		Rapport $\frac{C^+}{O^+ + C^+}$	Rapport $\frac{O^+}{O^+ + C^+}$	Rapport $\frac{O^+}{C^+}$ (**)
23,65	$C^+(1)$	1	1	0	0
24,38	$C^+(1)$	0,80	1	0	0
	$C^+(2)$	0,20			
24,8	$C^+(1)$	0,33			
	$C^+(2)$	0,65	0,98	0,02	0,02
	$O^+(1)$	0,02			
26,7	$C^+(2)$	0,87			
	$C^+(3)$	0,13	0,98	0,02	0,02
	O^+	?			(0,02)
27,2	$C^+(1)$	0,25			
	$C^+(2)$	0,50	0,88	0,12	0,14
	$C^+(3)$	0,13			(0,04)
	$O^+(1)$	0,12			
27,6	$C^+(1)$	0,27			
	$C^+(2)$	0,55			
	$C^+(3)$	0,14	0,96	0,04	0,04
	$O^+(2)$	0,02			(0,07)
	$O^+(3)$	0,02			
28,0	$C^+(2)$	0,42			
	$C^+(3)$	0,32			
	$C^+(4)$	0,10	0,84	0,16	0,19
	$O^+(2)$	0,11			(0,08)
	$O^+(3)$	0,05			
32,0	$C^+(4)$	0,46			
	$C^+(5)$	0,20			
	$O^+(2)$	0,07			
	$O^+(4)$	0,07	0,66	0,34	0,51
	$O^+(6)$	0,07			(0,48)
	$O^+(7)$	0,10			
	$O^+(9)$	0,03			

* avec une incertitude relative de $\pm$ 0,1 sur les canaux mineurs.

**les chiffres entre parenthèses sont tirés des résultats de Masuoka[35]

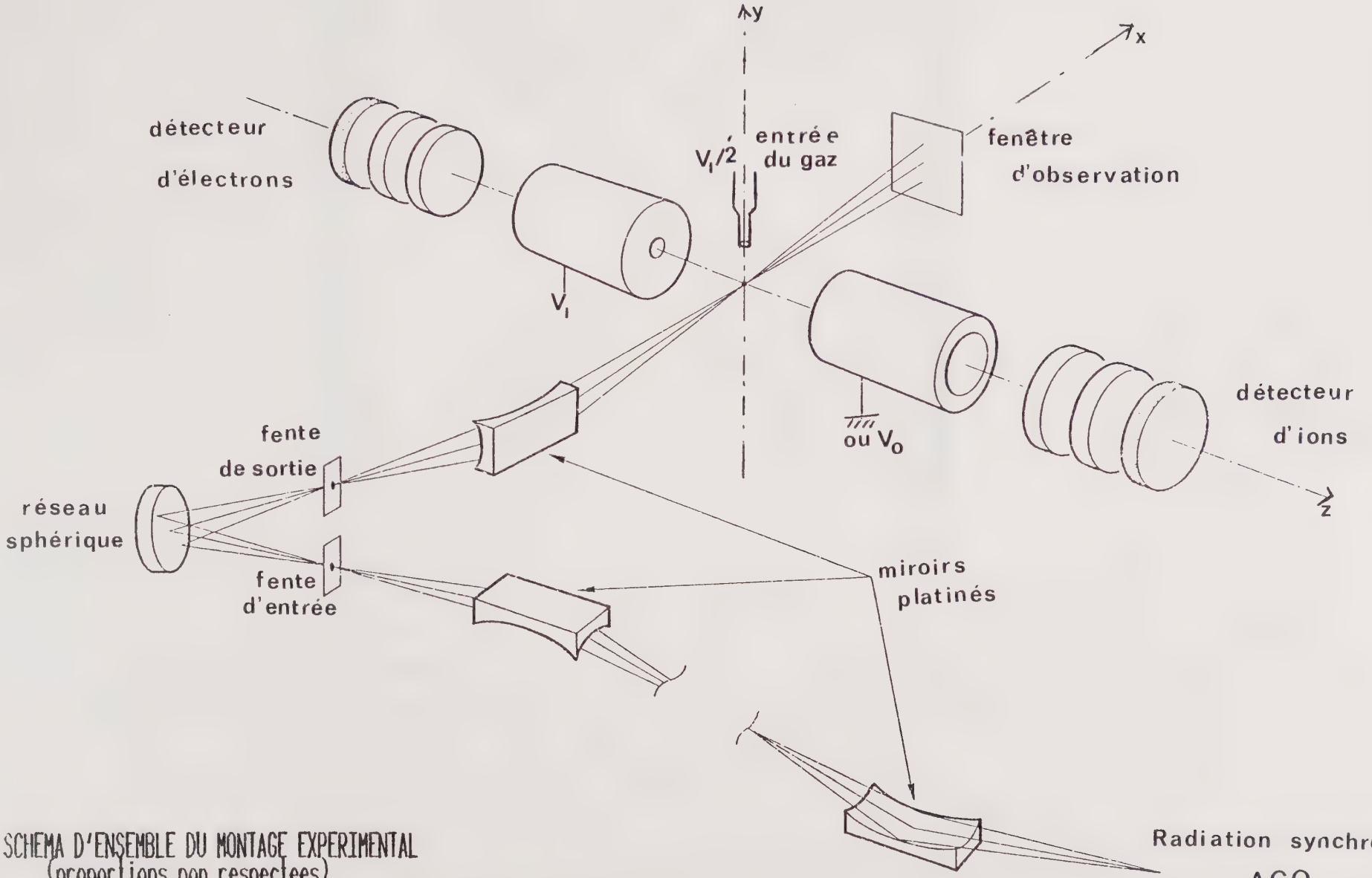
Les résultats de Masuoka sont intégrés sur tous les états accessibles en dessous d'une énergie donnée alors que les nôtres concernent une seule énergie : ceci explique l'écart entre les résultats observés.

- CONCLUSION

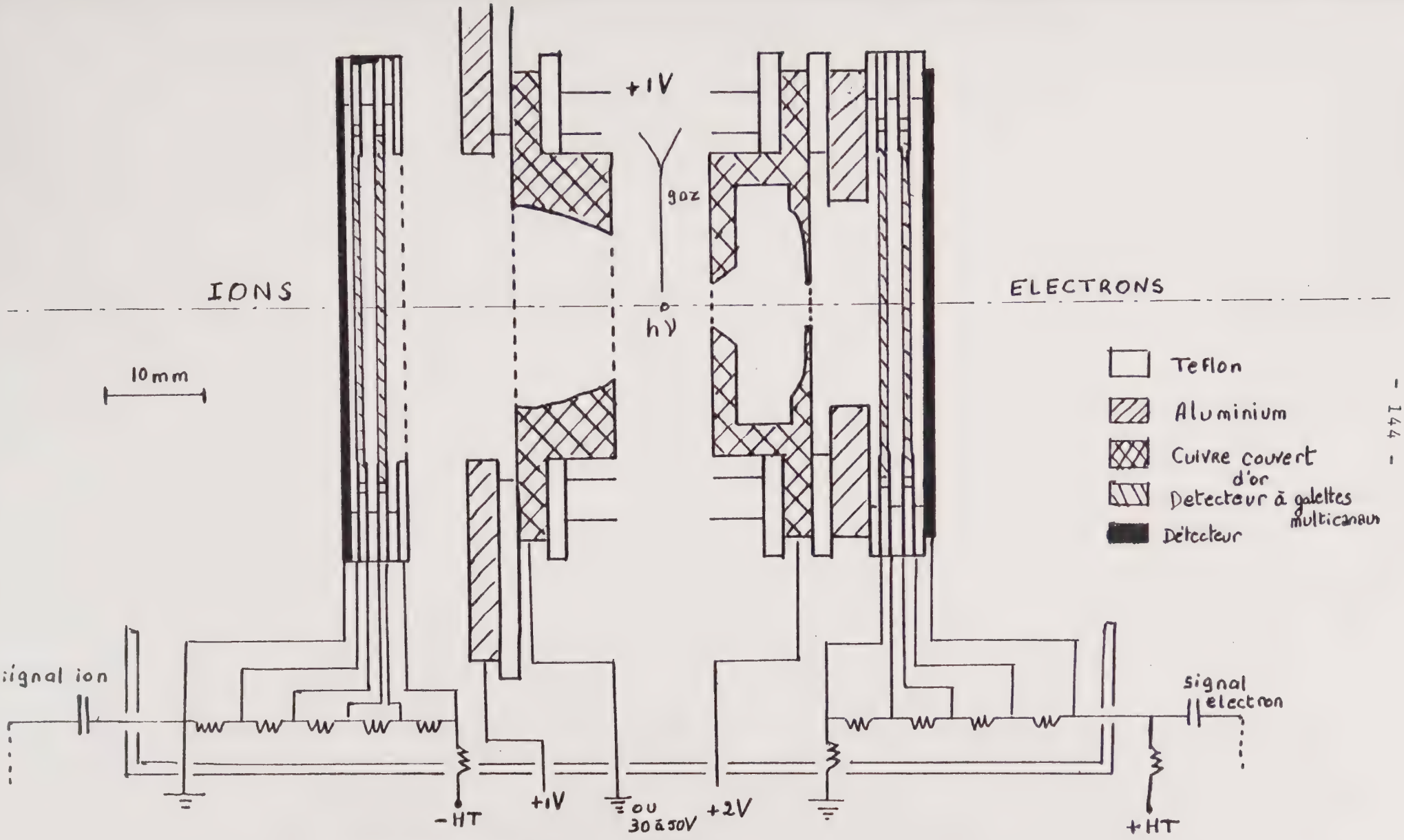
Du point de vue de la méthode employée les résultats sont satisfaisants car même avec une statistique insuffisante il est possible de déterminer la contribution des différentes limites avec une assez bonne précision.

Du point de vue physique l'intérêt est multiple. D'une part, les ions fragments C^+ et O^+ sont formés dans toute une série d'états excités ; il faudra donc dans les modèles sur l'ionosphère tenir compte de toutes les limites. D'autre part, dans l'état actuel des calculs théoriques, il n'est pas possible de prévoir les rapports de branchement entre les différentes limites : seules des expériences comme la nôtre peuvent faire faire des progrès significatifs dans ce domaine (par exemple dans l'étude des réactions de transfert de charges). Notre méthode, contrairement aux méthodes par impact électronique, permet de sélectionner les états optiquement accessibles, sélection utile pour les développements théoriques ultérieurs.

ANNEXES DU CHAPITRE I



SCHEMA D'ENSEMBLE DU MONTAGE EXPERIMENTAL
(proportions non respectees)



SCHEMA DU TEMPS DE VOL

ANNEXES DU CHAPITRE II

1. CORRECTION A L'AIDE DE SPECTRES EXPERIMENTAUX DES FAUSSES COINCIDENCES ZONE PAR ZONE

La correction faite repose sur le principe déjà exposé. Il est nécessaire de savoir ce que représente le spectre obtenu par ce traitement.

On commence par ramener tous les spectres au même nombre total de "starts". On prend ici : N = 10 000 starts.

Dans l'expérience le nombre de starts est donné par le compteur C5 et le temps d'accumulation par le compteur C4×(100).

On appelle V le nombre de coïncidences correspondantes et les probabilités P sont : $P = \frac{V}{10\ 000}$.

Du fait du long temps d'enregistrement, le nombre d'ions produits par seconde est plus faible à la fin qu'au début (décroissance du rayonnement ACO). On appelle donc I_1 le nombre moyen d'ions produits par seconde. Par contre l'enregistrement du spectre de fausses coïncidences est rapide et le nombre I_2 d'ions produits par seconde est voisin du nombre lu à la fin de l'enregistrement du spectre total. Il est donc nécessaire pour comparer les deux spectres de les ramener au même nombre d'ions par seconde, I_1 par exemple.

Le spectre corrigé obtenu correspond donc à un nombre I_1 d'ions par seconde et à un temps d'accumulation tel qu'on ait 10 000 starts.

2. CORRECTION A L'AIDE DE SPECTRES EXPERIMENTAUX DE FAUSSES COINCIDENCES CANAL PAR CANAL

Les commentaires sont identiques à ceux exposés au paragraphe précédent. Le programme obtenu est donné en fin d'annexe II.

3. SIMULATION THEORIQUE DES FAUSSES COINCIDENCES

Nous allons établir un spectre de simulation, aussi bien pour des ions parents de masse m_1 et d'énergie E_1 nulle, qui contribuent fortement au spectre expérimental, que pour des ions fragments de masse m_2 et d'énergie E_2 non nulle, qui sont peu visibles sur le spectre expérimental. Les notations sont précisées sur la figure III.2.

Pour un ion de masse m et d'énergie cinétique initiale E, on tire par la méthode de Monte-Carlo ses caractéristiques :

* l'angle θ d'émission par rapport à la direction d'extraction (on suppose ici que le système est à symétrie axiale). Cet angle est choisi de manière isotrope. Toute distribution angulaire pourra être prise en compte par pondération des résultats afférants à chaque valeur de θ.

* la contribution de l'énergie thermique à la composante axiale de la vitesse, suivant la loi de Boltzmann.

La composante axiale v_o de la vitesse est donc :

$$v_o = \sqrt{\frac{2E}{m}} \cos \theta + v_{thermique}$$

On calcule alors la valeur de T_1 correspondante.

* la date de formation T_o de l'ion, prise aléatoirement dans l'intervalle $[-T_1, T_2]$

Différents cas sont alors à envisager, suivant la date de formation :

1er cas : $\boxed{T_o \leq 0}$ L'ion est formé avant le start.

On pose : $t = -T_o$

(a) Où est-il au moment du start ? Calcul de sa position z_o :

* $z_o \leq \frac{d}{2}$ (région ①)

$$\boxed{z_o = \frac{F_1}{2} t^2 + v_o t} \qquad \text{avec } F_1 = \frac{qU_1}{md}$$

* $\frac{d}{2} \leq z_o \leq \frac{3d}{2}$ (région ②)

Le temps t_1 mis à parcourir la première région est :

$$t_1 = \frac{1}{F_1}\left[\sqrt{v_o^2 + dF_1} - v_o\right]$$

La vitesse dans la région ② est donc : $v_1 = v_o + F_1 \times t_1$

$$\boxed{z_o = \frac{d}{2} + v_1(t - t_1)}$$

* $\frac{3d}{2} \leq z \leq \frac{3d}{2} + D$ (région ③)

Le temps t_2 passé dans la région ② est : $t_2 = \frac{d}{v_1}$

$$z_o = \frac{3d}{2} + \frac{F_3}{2}\left[t - t_1 - t_2\right]^2 + v_1(t - t_1 - t_2)$$

avec $F_3 = \frac{qU_3}{mD}$

(b) Quel est alors son temps de vol ?

L'ion est à la position z_o au moment où on applique la tension extractrice supplémentaire. Soit U_o la tension totale d'extraction.

* $z_o \leq \frac{d}{2}$

La vitesse initiale suivant Oz au moment du start est :

$$w_o = v_o + F_1 t$$

Pour parcourir la distance $(\frac{d}{2} - z_o)$, il met le temps T_1 :

$$T_1 = \frac{1}{F_o}\left[\sqrt{w_o^2 + dF_o\left(1 - \frac{2z_o}{d}\right)} - w_o\right]$$

avec $F_o = \frac{qU_o}{md}$

A l'entrée de la région (2) sa vitesse est :

$$w_1 = F_o T_1 + w_o$$

Pour parcourir la région (2), il met le temps T_2 :

$$T_2 = \frac{d}{w_1}$$

Pour parcourir la région (3), il met le temps T_3 :

$$T_3 = \frac{1}{F_3}\left[\sqrt{w_1^2 + 2DF_3} - w_1\right]$$

Le temps de vol de cet ion est : $T = T_1 + T_2 + T_3$

* $\frac{d}{2} \leq z_o \leq \frac{3d}{2}$

Pour finir de parcourir la région (2) il met le temps T_2 :

$$T_2 = \frac{\frac{3d}{2} - z_o}{v_1}$$

Pour parcourir la région (3), il met le temps T_3 :

$$T_3 = \frac{1}{F_3}\left[\sqrt{v_1^2 + 2DF_3} - v_1^2\right]$$

Le temps de vol de cet ion est : $T = T_2 + T_3$

* $\frac{3d}{2} \leq z_o \leq \frac{3d}{2} + D$

Sa vitesse au moment du start est :

$$w_o = F_3(t - t_1 - t_2) + v_1$$

Le temps mis à parcourir la région (3) est :

$$T_3 = \frac{1}{F_3}\left[\sqrt{w_o^2 + 2DF_3\left(1 - \frac{z_o}{D} + \frac{3d}{2D}\right)} - w_o\right]$$

Le temps de vol de cet ion est : $T = T_3$

2^e cas : $\boxed{T_o \geq 0}$ On pose $t = T_o$

Le temps de vol d'un tel ion, compté à partir du "start" est égal au temps qu'il met à parcourir les trois régions augmenté de l'intervalle de temps qui s'écoule entre le "start" et sa formation :

$$\boxed{T = \frac{1}{F_o}\left[\sqrt{v_o^2+dF_o} - v_o\right] + \frac{d}{v_1} + \frac{1}{F_3}\left[\sqrt{v_1^2+2DF_3} - v_1\right] + t}$$

avec $v_1 = \sqrt{v_o^2 + dF_o}$

L'étude faite ci-dessus permet d'établir le programme de calcul qui suit.

* *
*

ANNEXE II.2:CORRECTION DES FAUSSES COINCIDENCES CANAL PAR CANAL

```
00 REM***SOUSTRACTION FAUSSES COINCIDENCES CANAL PAR CANAL***
110 S1=32
120 M0=50
130 PRINT "ENERGIE DU PHOTON?";
140 INPUT E
150 PRINT "NOMBRE D'IONS DANS MANIP ET FC:I1 ET I2"
160 INPUT I1,I2
170 GOSUB 1110
190 PAGE
190 N1=10000
200 T1=C4*10000./C5
210 M1=M7*10000./C5
220 DELETE A5
230 DIM A5(256)
240 A5=10000./C5*A4
250 V1=SUM(A5)-A5(256)
260 P1=V1./10000
270 A4=A5
290 GOSUB 380
290 GOSUB 440
300 GOSUB 530
310 IF A$="N" THEN 620
320 AXIS @S1:10,M0./10,0,0
330 MOVE @S1:1,-0.1*M0
340 PRINT @S1:"ORDONNEE MAX:M0=";M0
350 GOSUB 440
360 S1=32
370 GO TO 620
380 VIEWPORT 0,130,0,100
390 WINDOW 1,256,-0.2*M0,M0
400 AXIS @S1:10,M0./10,0,0
410 MOVE @S1:1,A4(1)
420 DRAW @S1:I0,A4
430 RETURN
440 MOVE @S1:80,0.97*M0
450 PRINT @S1:"ENERGIE DU PHOTON E=";E;"KV"
460 MOVE @S1:10,0.9*M0
470 PRINT @S1:"COINCIDENCES TOTALES #";M
480 MOVE @S1:10,0.85*M0
490 PRINT @S1:"ORDONNEE MAX=";INT(100*M1)/100,"    ","I1=";I1;" IONS/S"
500 MOVE @S1:10,0.8*M0
510 PRINT @S1:"N1=10000 STARTS","    ","V1=";INT(V1+0.5)
520 RETURN
530 MOVE 150,5*M0/10
540 PRINT @S1:"TABLE TRACANTE?";
550 INPUT A$
560 IF A$="N" THEN 610
570 S1=2
580 VIEWPORT 0,150,0,100
590 WINDOW 1,256,-0.2*M0,M0
600 GOSUB 410
610 RETURN
620 GOSUB 1290
630 A5=A4
640 DELETE B5
650 DIM B5(256)
```

```
660 B5=A5/10000
670 GOSUB 380
680 GOSUB 530
690 IF A$="N" THEN 750
700 AXIS @S1:10,M0/10,0,0
710 MOVE @S1:1,-0.1*M0
720 PRINT @S1:"ORDONNEE MAX:M0=";M0
730 GOSUB 440
740 S1=32
750 M=M+1
760 GOSUB 1130
770 N2=10000
780 T2=C4*10000/C5*I1/I2
790 M2=M7*10000/C5*I1/I2
800 DELETE F5
810 DIM F5(256)
820 F5=10000/C5*I1/I2*A4
830 V2=SUM(F5)-F5(256)
840 P2=V2/10000
850 A4=F5
860 GOSUB 380
870 GOSUB 930
880 GOSUB 530
890 IF A$="N" THEN 1000
900 GOSUB 930
910 S1=32
920 GO TO 1000
930 MOVE @S1:10,0.7*M0
940 PRINT @S1:"PAUSSES COINCIDENCES #";M
950 MOVE @S1:10,0.65*M0
960 PRINT @S1:"ORDONNEE MAX=";INT(M2*100)/100,"    ","I2=";I2;" IONS/S"
970 MOVE @S1:10,0.6*M0
980 PRINT @S1:"N2=10000 STARTS","    ","V2=";INT(V2+0.5)
990 RETURN
1000 GOSUB 1200
1010 F5=A4
1020 DELETE G5
1030 DIM G5(256)
1040 G5=F5/10000
1050 GOSUB 380
1060 GOSUB 530
1070 IF A$="N" THEN 1100
1080 GOSUB 930
1090 S1=32
1100 GO TO 1340
1110 PRINT "QUEL FICHIER LIRE"
1120 INPUT M
1130 FIND M
1140 READ @33:T$,D$,L0,L1,N3
1150 IF N3<>256 THEN 1170
1160 GO TO 1190
1170 PRINT "N3 NON EGAL A 256"
1180 STOP
1190 DELETE A4
1200 DIM A4(256)
1210 READ @33:A4,M7,C4,C5
1220 DELETE I0
1230 DIM I0(256)
1240 FOR I=1 TO 256
1250 I0(I)=I
```

```
1260 NEXT I
1270 RETURN
1280 FOR I=1 TO 5
1290 FOR J=3 TO 253
1300 A4(J)=(A4(J-2)+4*A4(J-1)+6*A4(J)+4*A4(J+1)+A4(J+2))/16
1310 NEXT J
1320 NEXT I
1330 RETURN
1340 P3=(P1-P2)/(1-P2)
1350 S2=0
1360 S3=0
1370 DELETE B6
1380 DIM B6(256)
1390 B6(256)=0
1400 FOR J=1 TO 255
1410 S2=S2+G5(256-J)
1420 S3=S3+B6(257-J)
1430 B6(256-J)=(B5(256-J)-G5(256-J)*(1-P3+S3))/(1-P2+S2)
1440 NEXT J
1450 DELETE A6
1460 DIM A6(256)
1470 A6=10000*B6
1480 A4=A6
1490 GOSUB 380
1500 GOSUB 530
1510 IF A$="N" THEN 1760
1520 MOVE 50,0.4*M0
1530 PRINT "BORNES D'INTEGRATION?";
1540 INPUT Z1,Z2,Z3,Z4
1550 F=0
1560 FOR I=Z1 TO Z2
1570 F=F+A6(I)
1580 NEXT I
1590 P=0
1600 FOR I=Z3 TO Z4
1610 P=P+A6(I)
1620 NEXT I
1630 AXIS @S1:10,M0/10,0,0
1640 MOVE @S1:10,0.95*M0
1650 PRINT @S1:"SPECTRE CORRIGE #";M-1,"ENERGIE DU PHOTON E=";E;"KV"
1660 MOVE @S1:10,0.85*M0
1670 PRINT @S1:"NOMBRE D'IONS:I1=";I1,"I2=";I2
1680 MOVE @S1:10,0.8*M0
1690 PRINT @S1:"BORNES D'INTEGRATION:";Z1;Z2;Z3;Z4
1700 MOVE @S1:10,0.75*M0
1710 PRINT @S1:"POIDS DU FRAGMENT POUR 10000 STARTS:F=";INT(F*1000)/1000
1720 MOVE @S1:10,0.7*M0
1730 PRINT @S1:"POIDS DU PARENT POUR 10000 STARTS:P=";INT(P*1000)/1000
1740 MOVE @S1:50,0.6*M0
1750 PRINT @S1:"RAPPORT FRAGMENT SUR PARENT:F/P=";INT(F/P*1000)/1000
1760 END
```

ANNEXE II.3:CALCUL THEORIQUE DES FAUSSES COINCIDENCES

```
 REM**TOF IONS**
2 GO TO 100
4 REM**SMOOTH**
5 GO TO 1830
100 PRINT "FAUSSES COINCIDENCES THEORIQUES"
110 S1=32
120 M0=70
130 PRINT "DIFFERENCE DE POTENTIEL ELECTRONS-IONS:U0(V)=";
140 INPUT U0
150 PRINT "DIFFERENCE DE POTENTIEL DANS LA ZONE 1:U1(V)=";
160 INPUT U1
170 PRINT "DIFFERENCE DE POTENTIEL DANS LA ZONE 3:U3(V)=";
180 INPUT U3
190 PRINT "MASSE DE L'ION PARENT:M1(AG OU MG)=";
200 INPUT M1
210 PRINT "VALEUR DE L'ENERGIE DU PARENT E1(%V):E1=";
220 INPUT E1
230 PRINT "MASSE DE L'ION FRAGMENT :M2(AG OU MG)=";
240 INPUT M2
250 PRINT "VALEUR DE L'ENERGIE DU FRAGMENT E2(%V):E2=";
260 INPUT E2
270 PRINT "RAPPORT FRAGMENT SUR PARENT R=",
280 INPUT R
290 SET DEGREES
300 DELETE G1,G2,G
310 DIM G1(1400),G2(1400),G(1400)
320 G1=0
330 G2=0
340 L=3.91E-9
350 B$="0"
360 E=E1
370 M=M1
380 D2=2.9E-7
390 GO TO 450
400 PRINT "VOULEZ-VOUS L'ION FRAGMENT?"
410 INPUT B$
420 E=E2
430 M=M2
440 D2=1.2E-6
450 F0=9.648E+9*U0/M
460 F1=9.648E+9*U1/M
470 F3=9.771E+9*U3/M
480 S=800/SQR(M)
490 REM *** TOF MOYEN ***
500 T0=2*SQR(0.01/F0)
510 V1=SQR(0.01*F0)
520 T0=T0+1/F3*(SQR(V1^2+2*0.011*F3)-V1)
530 IF B$="N" THEN 1150
540 FOR K=1 TO 3
550 REM***TRAJECTOIRES***
560 FOR J=1 TO 1000
570 A=ACS(RND(-1)*2-1)
580 X1=RND(-1)
590 X2=RND(-1)
600 V9=10991.28*SQR(E/M)*COS(A)+9*SQR(-2*LOG(X1))*COS(360*X2)
610 REM *** CALCUL DE D1 ***
```

```
620 D1=1/F1*(SQR(V0↑2+0.01*F1)-V0)
630 V1=V0+F1*D1
640 D1=D1+0.01/V1+1/F3*(SQR(V1↑2+2*0.011*F3)-V1)
650 T3=(D1+D2)*RND(-1)-D1
670 IF T3<0 THEN 740
680 T=1/F0*(SQR(V0↑2+0.01*F0)-V0)
690 V1=V0+F0*T
700 T=T+0.01/V1
710 T=T+1/F3*(SQR(V1↑2+2*0.011*F3)-V1)
720 T=T+T3
730 GO TO 950
740 T3=-T3
750 Z=F1/2*T3↑2+V0*T3
760 IF Z>0.005 THEN 830
770 W0=V0+F1*T3
780 T=1/F0*(SQR(W0↑2+0.01*F0*(1-2*Z/0.01))-W0)
790 W1=W0+F0*T
800 T=T+0.01/W1
810 T=T+1/F3*(SQR(W1↑2+2*0.011*F3)-W1)
820 GO TO 950
830 Q1=1/F1*(SQR(V0↑2+0.01*F1)-V0)
840 V1=V0+F1*Q1
850 Z=0.005+V1*(T3-Q1)
860 IF Z>0.015 THEN 900
870 T=(0.015-Z)/V1
880 T=T+1/F3*(SQR(V1↑2+2*0.011*F3)-V1)
890 GO TO 950
900 Q2=0.01/V1
910 Z=0.015+F3/2*(T3-Q1-Q2)↑2+V1*(T3-Q1-Q2)
920 IF Z>0.027 THEN 1040
930 W0=F3*(T3-Q1-Q2)+V1
940 T=1/F3*(SQR(W0↑2+2*0.011*F3*(1-Z/0.011+0.03/0.022))-W0)
950 T=T/L
960 I=INT(T)
970 IF I>1400 THEN 1060
980 IF I=0 THEN 1080
990 IF M=M2 THEN 1020
1000 G1(I)=G1(I)+1/(D1+D2)
1010 GO TO 1090
1020 G2(I)=G2(I)+1/(D1+D2)
1030 GO TO 1090
1040 PRINT "DEJA SORTI"
1050 GO TO 1090
1060 PRINT "I=";I;"TROP GRAND",T3
1070 GO TO 1090
1080 PRINT "I=0"
1090 NEXT J
1100 PRINT "K=";K,"M=";M
1110 NEXT K
1120 IF M=M2 THEN 1150
1130 T1=T0
1140 GO TO 400
1150 T2=T0
1160 DIM I0(1400)
1170 FOR I=1 TO 1400
1180 I0(I)=I
1190 NEXT I
1200 REM *** NORMALISATION A P2 ***
1210 P2=0.035
1220 PRINT "NOMBRE D'IONS PAR SECONDE I2=";
```

```
1230 INPUT I2
1240 A0=INT(T1/L)-247
1250 G0=0
1260 FOR J=A0 TO A0+210
1270 G0=G0+G2(J)
1280 NEXT J
1290 IF G0=0 THEN 1310
1300 G2=G2/G0
1310 G0=0
1320 FOR J=A0+210 TO A0+255
1330 G0=G0+G1(J)
1340 NEXT J
1350 IF G0=0 THEN 1370
1360 G1=G1/G0
1370 G1=G1*(1-R)
1380 G2=G2*R
1390 G=G1+G2
1400 G=G*P2
1410 G=G*I2
1420 VIEWPORT 0,130,0,100
1430 WINDOW A0,A0+255,-0.2*M0,M0
1440 MOVE @S1:1,G(1)
1450 DRAW @S1:I0,G
1460 AXIS @S1:10,M0/10
1470 MOVE @S1:A0+2,-0.1*M0
1480 PRINT @S1:A0
1490 MOVE @S1:A0+25,-0.1*M0
1500 PRINT @S1:"ORDONNEE MAX M0=";M0
1510 MOVE @S1:INT(T1/L),0
1520 DRAW @S1:INT(T1/L),0.2*M0
1530 MOVE @S1:INT(T2/L),0
1540 DRAW @S1:INT(T2/L),0.2*M0
1550 MOVE @S1:A0+10,0.95*M0
1560 PRINT @S1:"TOF DES FAUSSES COINCIDENCES AVEC 10000STARTS"
1570 MOVE @S1:A0+10,0.85*M0
1580 PRINT @S1:"L=";L;"S/CANAL","  ","I2 ";I2;" IONS/S"
1590 MOVE @S1:A0+10,0.8*M0
1600 PRINT @S1:"U0=";U0;" V","U1=";U1;" V","U3=";U3;" V"
1610 MOVE @S1:INT(T1/L)-10,0.7*M0
1620 PRINT @S1:"M1=";M1;"/"
1630 MOVE @S1:INT(T1/L)-10,0.65*M0
1640 PRINT @S1:"E1=";E1;"%V"
1650 MOVE @S1:INT(T1/L)-10,0.6*M0
1660 PRINT @S1:"T1=";INT(T1*1.0E+9)*1.0E-9;"S"
1670 MOVE @S1:INT(T2/L),0.7*M0
1680 PRINT @S1:"M2=";M2;"/"
1690 MOVE @S1:INT(T2/L),0.65*M0
1700 PRINT @S1:"E2=";E2;"%V"
1710 MOVE @S1:INT(T2/L),0.6*M0
1720 PRINT @S1:"T2=";INT(T2*1.0E+9)*1.0E-9;"S"
1730 IF S1=2 THEN 1790
1740 PRINT "G";K
1750 MOVE A0+100,50
1760 PRINT "TABLE TRACANTE?";
1770 INPUT A$
1780 IF A$="O" THEN 1800
1790 END
1800 S1=2
1810 VIEWPORT 0,150,0,100
1820 GO TO 1430
```

```
1830 FOR J=1 TO 5
1840 FOR I=3 TO 1398
1850 G(I)=(G(I-2)+4*G(I-1)+6*G(I)+4*G(I+1)+G(I+2))/16
1860 NEXT I
1870 NEXT J
1880 S1=32
1890 GO TO 1420
```

ANNEXE II.4:CALCUL DES FAUSSES COINCIDENCES AVEC L'AIGUILLE"

```
C     CALCUL DES FAUSSES COINCIDENCES THEORIQUES
      DIMENSION O(5)
      DIMENSION P(13)
      REAL K
      DIMENSION K(600)
      REAL NX,NY,NZ,L
      CALL INHUNI(0)
      PRINT 10
   10 FORMAT(' TENSION U1 ET TENSION U3?')
      READ 1000,U1,U3
      PRINT 20
   20 FORMAT(' MASSE M ET ENERGIE E DU ION?')
      READ 1000,M,E
      PRINT 40
   40 FORMAT(' NBRE DE S/C L ET NBRE DE TRAJECTOIRES J0?')
      READ 1000,L,J0
      PRINT 60
   60 FORMAT(' MATRICE O(5) ET P(13) DU CHAMP?')
      READ 1000,(O(I),I=1,5)
      READ 1000,(P(I),I=1,13)
      DT2=2E-7
      F0=9.648E+7/M
      F1=9.648E+9*U1/M
      F3=8.771E+9*U3/M
      IOUT=0
      S=800/SQRT(M)
      B0=2*SQRT(1E-4*9.109E-31/1.6022E-19/U1)
      CALL INNORM(S,0.,-1)
      IT0=0
      DO 230 J=1,J0
      PRINT 950
      J1=1000*(J-1)+1
      J2=1000*J
      DO 230 JJ=J1,J2
C     CHOIX DES PARAMETRES ANGULAIRES
      A1=HUNI(1)
      A1=ACOS(A1*2-1)
      B1=HUNI(1)
      B1=2*3.1415926*B1
C     POSITIONS ET VITESSES INITIALES
  120 V=13891.28*SQRT(E/M)
      VX=V*SIN(A1)*COS(B1)
      VY=V*SIN(A1)*SIN(B1)
      VZ=V*COS(A1)
      VX=VX+HNORM(1)
      VY=VY+HNORM(1)
      VZ=VZ+HNORM(1)
  130 X=0
      Y=-0.0002
      Z=0
      IF (IT0.EQ.1) GO TO 132
C     CALCUL DE DT1
      DT1=1/F1*(SQRT(VZ**2+0.01*F1)-VZ)
      VZ1=VZ+F1*DT1
      DT1=DT1+0.01/VZ1+1/F3*(SQRT(VZ1**2+2*0.011*F3)-VZ1)
      T3=HUNI(1)
```

```
      T3=(DT1+DT2)*T3-DT1
      GO TO 134
  132 T3=-S0
  134 IF (T3.LT.0.) GO TO 190
      T=T3
  135 Q=1E-8
  140 Z=Z+VZ*Q
      IF (Z.GE.0.005) GO TO 180
      X=X+VX*Q
      Y=Y+VY*Q
      NX=(X-VX*Q)*1000
      NY=(Y-VY*Q)*1000
      NZ=(Z-VZ*Q)*1000
      R1=NZ**2-25
      R2=1+P(2)*NX**2+P(3)*NZ**2
      R3=P(1)+P(6)*NY+P(7)*NY**2
      R4=1+P(8)*NY+P(9)*NY**2+P(4)*NX**2+P(10)*NX**2*NY
     1+P(11)*NX**2*NY**2+P(5)*NZ**2+P(12)*NZ**2*NY+P(13)*NZ**2*
      D1=2*(O(3)+O(4)*NZ+O(5)*NZ**2)
      H1=2*NX*R1*R3/R4*(P(2)-R2/R4*(P(4)+P(10)*NY+P(11)*NY**2))
  150 VX=VX-F0*Q*(NX*D1+H1)*1000
      H2=P(10)*NX**2+P(12)*NZ**2+2*NY*(P(9)+P(11)*NX**2+P(13)*N
     1+P(8)
      H2=R1*R2/R4*(P(6)+2*P(7)*NY)-R1*R2*R3/R4**2*H2
      VY=VY-F0*Q*(NY*D1+H2)*1000
      D3=O(1)+O(4)*(NX**2+NY**2)+2*NZ*(O(2)+O(5)*(NX**2+NY**2))
      H3=R2+R1*P(3)-R1*R2/R4*(P(5)+P(12)*NY+P(13)*NY**2)
      H3=2*NZ*R3/R4*H3
      VZ=VZ-F0*Q*(D3+H3)*1000
      IF ((ABS(VX*Q).GT.1E-4).OR.(ABS(VY*Q).GT.1.0E-4)) GO TO 1
      IF (ABS(VZ*Q).GT.1E-4) GO TO 160
      GO TO 170
  160 VX=VX+F0*Q*(NX*D1+H1)*1000
      VY=VY+F0*Q*(NY*D1+H2)*1000
      VZ=VZ+F0*Q*(D3+H3)*1000
      Q=Q/2
      GO TO 150
C     CALCUL DU TOF
  170 T=T+Q
      GO TO 140
  180 T=T+0.01/VZ
      T=T+1/F3*(SQRT(VZ**2+2*0.011*F3)-VZ)
      GO TO 220
  190 T3=-T3
      Z=F1/2*T3**2+VZ*T3+Z
      X=VX*T3+X
      Y=VY*T3+Y
      IF (Z.GT.0.005) GO TO 200
      VZ=VZ+F1*T3
      T=0
      GO TO 135
  200 Q1=1/F1*(SQRT(VZ**2+0.01*F1)-VZ)
      VZ1=VZ+F1*Q1
      Z=0.005+VZ1*(T3-Q1)
      IF (Z.GT.0.015) GO TO 210
      T=(0.015-Z)/VZ1
      T=T+1/F3*(SQRT(VZ1**2+2*0.011*F3)-VZ1)
      GO TO 220
  210 Q2=0.01/VZ1
      Z=0.015+F3/2*(T3-Q1-Q2)**2+VZ1*(T3-Q1-Q2)
```

```
      IF (Z.GT.0.027) GO TO 225
      VZ0=F3*(T3-Q1-Q2)+VZ1
      T=1/F3*(SQRT(VZ0**2+2*0.011*F3*(1-Z/0.011+0.03/0.022))-VZ
  220 I=INT(T/L)
      IF (IT0.EQ.1) GO TO 240
      IF((I.GT.630).OR.(I.LT.1)) GO TO 225
      ID=INT(1E-2/(DT1+DT2))
      K(I)=K(I)+ID/100
      GO TO 230
  225 IOUT=IOUT+1
  230 CONTINUE
C     TOF MOYEN
      VX=0
      VY=0
      VZ=0
      IT0=1
      GO TO 130
  240 T0=T
      I0=I
C     SORTIE DES RESULTATS
      PRINT 1500
      PRINT 2000,T0
      PRINT 1000,I0,IOUT
      PRINT 3000,(K(I),I=1,630)
      PRINT 4000
  950 FORMAT(' 1000 TRAJ. EN PLUS')
 1000 FORMAT( )
 1500 FORMAT(' SORTIE DES RESULTATS')
 2000 FORMAT(F10.8)
 3000 FORMAT(70(9F7.0,/))
 4000 FORMAT(' FIN')
      END
```

ANNEXE DU CHAPITRE III

Dans cette annexe on a regroupé les listings des programmes de calcul utilisés pour simuler la forme expérimentale des spectres de temps de vol. Dans certains cas on n'a gardé que la partie du calcul intéressante pour alléger. Chaque listing est accompagné d'explications sur les notations utilisées. Certains calculs ont été effectué sur microprocesseur TEKTRONIX 4052, d'autres sur UNIVAC 1110 en liaison avec le microprocesseur.

1. CALCUL DES TEMPS DE VOL POUR LES IONS AVEC UN CHAMP UNIFORME

La tension U_o dans la chambre d'ionisation est égale à : $V_1 - V_o$, V_1 étant le potentiel appliqué du côté des électrons et V_o le potentiel extracteur appliqué du côté des ions. Dans le cas des expériences faites sur l'oxygène on a :

$$V_1 \simeq 1{,}4 \text{ V} \quad \text{et} \quad V_o \simeq -30 \text{ V} \quad \text{donc} \quad U_o \simeq 31{,}4 \text{ V}.$$

Les lignes marquées d'une flèche indiquent que ces valeurs sont éventuellement à modifier d'une série d'expériences à l'autre. L représente le nombre de secondes représenté par canal sur l'analyseur, Mϕ et Aϕ sont des paramètres utilisés pour la représentation graphique.

La répartition des vitesses, autour de la vitesse moyenne, due à l'agitation thermique suit la loi de BOLTZMANN : la $i^{ème}$ composante de la vitesse s'écrit :

$$v_i = v_i^o + v_t \, e^{-\frac{m v_i^2}{2kT}}$$

avec v_i^o $i^{ème}$ composante de la vitesse moyenne et v_t module de la vitesse thermique moyenne $\left(v_t = \sqrt{\frac{2kT}{m}}\right)$. Le choix des composantes de la vitesse thermique pour chaque trajectoire se fait à partir de deux variables aléatoires X_1 et X_2 comprises entre 0 et 1 :

$$v_i = v_i^o + v_t \left[\sqrt{-2 \, \text{Log}(X_1)} \times \cos(2\pi X_2)\right]$$

Les questions posées sur la surface du fragment et la surface du parent permettent de normaliser le spectre calculé au spectre expérimental.

2. INFLUENCE DU TEMPS DE VOL DE L'ELECTRON

Pour tenir compte du temps de vol de l'électron il est nécessaire de rajouter quelques lignes au programme déjà établi. Ces modifications sont présentées sur la listing III.2. U_1 est la tension d'extraction des électrons et $S\phi$ le temps de vol des électrons d'énergie nulle.

3. ETUDE DE LA DISCRIMINATION ANGULAIRE

Soit un ion d'énergie cinétique E éjecté suivant un angle θ avec l'axe de détection Oz. La composante de sa vitesse initiale dans le plan xOy est donc $v_r = \sqrt{\frac{2E}{m}} \cos \theta$. Connaissant les temps de vol de cet ion dans la chambre d'ionisation et dans la chambre de vol on peut calculer sa position dans les plans du premier et du deuxième diaphragme et donc savoir s'il est discriminé ou non. On calcule ainsi les angles entre lesquels il y a discrimination (listing III.3).

4. CAS D'UN ION METASTABLE

Pour chaque trajectoire on tire une date U de dissociation suivant la loi de BOLZMANN, l'origine des temps étant l'instant de l'ionisation. On calcule la position de l'ion parent à l'instant de sa dissociation. Le temps de vol de l'ion est alors le temps de vol de l'ion fragment, calculé à partir de cette position, augmenté de la durée U, sa vitesse initiale étant la vitesse de

l'ion parent augmentée de la vitesse de dissociation supposée ici isotrope. Le calcul du temps de vol est différent selon que l'ion parent se dissocie dans la chambre d'ionisation, la chambre de vol ou la région précédant les détecteurs (listing III.4).

5. INFLUENCE DE LA FORME DE L'IMPULSION D'EXTRACTION DES IONS

Les trois paramètres utilisés pour décrire le régime transitoire sont les paramètres P_1, P_2, P_3 tels qu'à tout instant la tension U dans la chambre d'ionisation s'écrit :

$$U = U_o\left[1 + P_1 \sin\left(2\pi\frac{t}{P_2}\right)e^{-\frac{t}{P_3}}\right]$$

Le calcul est effectué par intégration numérique, le pas de calcul Q devant être choisi petit devant la période P_2. Il est réalisé sur UNIVAC 1110 et commandé à partir d'un microprocesseur TEKTRONIX. Les résultats sont enregistrés sur bande magnétique (listing III.5).

6. RESOLUTION DE L'EQUATION DE POISSON

Ce calcul est également réalisé sur UNIVAC 1110 car le problème est à trois dimensions. Une partie importante du programme consiste en l'écriture des conditions limites pour le potentiel V ; le paramètre J_1 permet de repérer la position de l'aiguille et varie de 18 à 35 (voir figure III.7). Le paramètre A de l'ordre de 0,3 est utilisé pour accélérer la convergence et la tolérance choisie est notée D2 (listing III.6).

7. INFLUENCE DE L'AIGUILLE SUR LA FORME DES SPECTRES DE TEMPS DE VOL

On opère par intégration numérique, le pas de calcul Q étant choisi de telle façon que la progression dans les trois directions soit inférieure à 0,1 mm. Connaissant le potentiel $V = W_1 + W_2$ en tout point il est facile de calculer l'accélération subie par les ions au cours de leurs trajectoires. On calcule également les temps de vol T_1 et T_2 correspondant à des ions parent et fragment d'énergie nulle. Le programme réalisé sur UNIVAC 1110 est géré par microprocesseur TEKTRONIX, ce qui permet d'enregistrer les résultats sur bande magnétique. Ils sont alors facilement exploitables en vue de la comparaison aux spectres expérimentaux (listing III.7).

ANNEXE III.1 TEMPS DE VOL AVEC CHAMP CONSTANT

```
 REM**TOF IONS**
2 GO TO 100
4 REM**SMOOTH**
5 GO TO 1840
100 PRINT "TEMPS DE VOL POUR LES IONS AVEC CHAMP CONSTANT"
110 S1=32
120 M0=40
130 PRINT "BON CHOIX DE LA DISTRIBUTION ANGULAIRE???(LIGNE 1140)"
140 PRINT "DIFFERENCE DE POTENTIEL ELECTRONS-IONS U0(V)=";
150 INPUT U0
160 PRINT "DIFFERENCE DE POTENTIEL DANS LA ZONE 3 U3(V)=";
170 INPUT U3
180 PRINT "MASSE DE L'ION PARENT M1(AG OU MG)=";
190 INPUT M1
200 PRINT "VALEUR DE L'ENERGIE DU PARENT E1(EV) E1=";
210 INPUT E1
220 PRINT "MASSE DE L'ION FRAGMENT M2(AG OU MG)=";
230 INPUT M2
240 PRINT "VALEUR DE L'ENERGIE DU FRAGMENT E2(EV) E2=";
250 INPUT E2
260 SET DEGREES
270 DELETE 0
280 DIM G(600)
290 G=0
300 L=3.91E-9
310 FOR K=1 TO 5
320 E=E1
330 M=M1
340 GO TO 370
350 E=E2
360 M=M2
370 F0=9.648E+9*U0/M
380 F3=8.771E+9*U3/M
390 S=S00/SQR(M)
400 T0=2*SQR(0.01/F0)
410 V1=SQR(0.01*F0)
420 T0=T0+1/F3*(SQR(V1^2+2*0.911*F3)-V1)
430 DELETE A,A1,X1,X2,V,B,C,T
440 DIM A(400),A1(400),X1(400),X2(400),V(400),B(400),C(400)
450 A=-1
460 A=RND(A)
470 A=9*E
480 A=A-1
490 A=ACS(A)
500 X1=-1
510 X1=RND(X1)
520 X2=-1
530 X2=RND(X2)
540 V=E/M
550 V=SQR(V)
560 B=COS(A)
570 V=V*B
580 V=13831.28*V
590 X1=LOG(X1)
600 X1=-2*X1
610 X1=SQR(X1)
```

```
620 X2=360*X2
630 X2=COS(X2)
640 B=X1*X2
650 B=S*B
660 V=V+B
670 DIM T(400)
680 B=V*V
690 B=B+0.01*F0
700 B=SQR(B)
710 B=B-V
720 T=1/F0*B
730 GOSUB 950
740 C=0.007↑2-C
750 C=C<0
760 IF SUM(C)=0 THEN 790
770 PRINT "STOP PAR LE PREMIER DIAPHRAGME"
780 STOP
790 V=V+B
800 B=0.01/V
810 T=T+B
820 GOSUB 980
830 C=1.0E-4-C
840 C=C<0
850 IF SUM(C)=0 THEN 880
860 PRINT "STOP PAR LE DEUXIEME DIAPHRAGME"
870 STOP
880 B=V↑2
890 B=B+2*0.011*F3
900 B=SQR(B)
910 B=B-V
920 B=1/F3*B
930 T=T+B
940 GO TO 1120
950 A1=-1
960 A1=RND(A1)
970 A1=360*A1
980 C=E/M
990 C=SQR(C)
1000 C=13891.28*C
1010 X1=SIN(A)
1020 C=C*X1
1030 C=C*T
1040 X1=COS(A1)
1050 X1=C*X1
1060 X2=SIN(A1)
1070 X2=C*X2
1080 X1=X1↑2
1090 X2=X2↑2
1100 C=X1+X2
1110 RETURN
1120 T=T/L
1130 T=INT(T)
1140 C=1
1150 C=C*C
1160 FOR I=200 TO 799
1170 B=T=I
1180 B=B*C
1190 G(I-199)=G(I-199)+SUM(B)
1200 NEXT I
1210 PRINT "K=";K,"M=";M
```

```
1220 IF M=M2 THEN 1250
1230 T1=T0
1240 GO TO 350
1250 T2=T0
1260 NEXT K
1270 DIM I0(600)
1280 FOR I=200 TO 799
1290 I0(I-199)=I
1300 NEXT I
1310 PRINT "SURFACE DU FRAGMENT F=";
1320 INPUT F
1330 PRINT "SURFACE DU PARENT P=";
1340 INPUT P
1350 A0=INT(T1/L)-240
1360 G=G/(K-1)
1370 G=G/400
1380 FOR J=A0 TO A0+210
1390 G(J-199)=G(J-199)*F
1400 NEXT J
1410 FOR J=A0+210 TO A0+255
1420 G(J-199)=G(J-199)*P
1430 NEXT J
1440 VIEWPORT 0,130,0,100
1450 WINDOW A0,A0+255,-0.2*M0,M0
1460 AXIS @S1:10,M0/10
1470 MOVE @S1:A0+2,-0.1*M0
1480 PRINT @S1:A0
1490 MOVE @S1:A0+25,-0.1*M0
1500 PRINT @S1:"ORDONNEE MAX=";M0
1510 MOVE @S1:I0(1),G(1)
1520 DRAW @S1:I0,G
1530 MOVE @S1:INT(T1/L),0
1540 DRAW @S1:INT(T1/L),0.2*M0
1550 MOVE @S1:INT(T2/L),0
1560 DRAW @S1:INT(T2/L),0.2*M0
1570 MOVE @S1:A0+10,0.95*M0
1580 PRINT @S1:"TOF IONS AVEC CHAMP CONSTANT ";(K-1)*400;" TRAJECTOIRES"
1590 MOVE @S1:A0+105,0.9*M0
1600 PRINT @S1:"L=";L;" S/CANAL"
1610 MOVE @S1:A0+10,0.9*M0
1620 PRINT @S1:"U0=";U0;" V","U3=";U3;" V"
1630 MOVE @S1:INT(T1/L)-10,0.8*M0
1640 PRINT @S1:"M1=";M1;" "
1650 MOVE @S1:INT(T1/L)-10,0.75*M0
1660 PRINT @S1:"E1=";E1;" %V"
1670 MOVE @S1:INT(T1/L)-10,0.7*M0
1680 PRINT @S1:"T1=";INT(T1*1.0E+9)*1.0E-9;" S"
1690 MOVE @S1:INT(T2/L),0.8*M0
1700 PRINT @S1:"M2=";M2;" "
1710 MOVE @S1:INT(T2/L),0.75*M0
1720 PRINT @S1:"E2=";E2;" %V"
1730 MOVE @S1:INT(T2/L),0.7*M0
1740 PRINT @S1:"T2=";INT(T2*1.0E+9)*1.0E-9;" S"
1750 IF S1=2 THEN 1830
1760 MOVE A0+100,0.5*M0
1770 PRINT "TABLE TRACANTE?";
1780 INPUT A$
1790 IF A$="N" THEN 1830
1800 S1=2
1810 VIEWPORT 0,150,0,100
```

```
1820 GO TO 1450
1830 END
1840 FOR J=1 TO 5
1850 FOR I=3 TO 598
1860 G(I)=(G(I-2)+4*G(I-1)+6*G(I)+4*G(I+1)+G(I+2))/16
1870 NEXT I
1880 NEXT J
1890 S1=32
1900 GO TO 1440
```

ANNEXE III,2:TEMPS DE VOL AVEC CHAMP CONSTANT ET TEMPS DE VOL DE L'ELECTRON

```
40 PRINT "DIFFERENCE DE POTENTIEL ELECTRONS-IONS:U0(V)=";
150 INPUT U0
152 PRINT "DIFFERENCE DE POTENTIEL DANS LA ZONE 1:U1(V)=";
154 INPUT U1
160 PRINT "DIFFERENCE DE POTENTIEL DANS LA ZONE 3:U3(V)=";
170 INPUT U3


40 PRINT "VALEUR DE L'ENERGIE DU FRAGMENT E2(EV):E2=";
250 INPUT E2
252 S0=2*SQR(1.0E-4*9.109E-31/1.6022E-19/U1)
260 SET DEGREES
270 DELETE G


80 F3=8.771E+9*U3/M
390 S=800/SQR(M)
400 Z0=F1/2*S0↑2
402 V0=F1*S0
404 T0=1/F0*(SQR(V0↑2+0.01*F0*(1-2*Z0/0.01))-V0)
410 V1=F0*T0+V0
412 T0=T0+0.01/V1
420 T0=T0+1/F3*(SQR(V1↑2+2*0.011*F3)-V1)
430 DELETE A,A1,X1,X2,V,B,C
440 DIM A(400),A1(400),X1(400),X2(400),V(400),Z(400),B(400),C(400)


60 V=V+B
670 DIM T(400)
671 Z=V*S0
672 Z=Z+F1/2*S0↑2
673 C=Z>0.005
674 C0=SUM(C)
675 IF C0=0 THEN 810
676 STOP
677 V=V+F1*S0
680 B=V*V
682 C=2/0.01*Z
684 C=1-C
686 C=0.01*F0*C
690 B=B+C
700 B=SQR(B)
710 B=B-V


570 MOVE @S1:A0+10,0.95*M0
1580 PRINT @S1:"TOF IONS AVEC CHAMP CONSTANT ";(K-1)*400;" TRAJECTOIRES
1582 MOVE @S1:A0+35,0.9*M0
1584 PRINT @S1:"ET TOF EL."
1590 MOVE @S1:A0+105,0.9*M0
1600 PRINT @S1:"L=";L;" S/CANAL"
1610 MOVE @S1:A0+10,0.85*M0
1620 PRINT @S1:"U0=";U0;" V","U3=";U3;" V"
1622 MOVE @S1:A0+10,0.8*M0
1624 PRINT @S1:"TOF DE L'ELECTRON =";INT(S0*1.0E+11)*1.0E-11;" S"
1630 MOVE @S1:INT(T1/L)-10,0.65*M0
```

ANNEXEIII,3:DISCRIMINATION ANGULAIRE

```
00 PRINT "DISCRIMINATION ANGULAIRE POUR LES IONS"
110 PRI "LE RESULTAT NE DEPEND QUE DU RAPPORT 2*E/U0 (E EN %V,U0 EN V)"
120 PRINT "VALEUR DE L'ENERGIE DE L'ION E=";
130 INPUT E
140 PRINT "VALEUR DE LA DDP ELECTRONS IONS U0=";
150 INPUT U0
160 R=2*E/U0
170 PRINT "VALEUR DU RAPPORT 2*E/U0:R=";R
180 SET DEGREES
190 FOR I=1 TO 181
200 B=SQR(R*COS(I-1)↑2+1)
210 X=0.01*SIN(I-1)*SQR(R)*(B-SQR(R)*COS(I-1)+1/B)
220 D=0.01-X
230 IF D<0 THEN 270
240 NEXT I
250 PRINT "PAS DE DISCRIMINATION"
260 GO TO 370
270 I1=I-1
280 PRINT "ANGLE DE DISCRIMINATION VERS L'AVANT:I1=";I1
290 FOR I=I1+2 TO 181
300 B=SQR(R*COS(I-1)↑2+1)
310 X=0.01*SIN(I-1)*SQR(R)*(B+-SQR(R)*COS(I-1)+1/B)
320 D=0.01-X
330 IF D>0 THEN 350
340 NEXT I
350 I2=I-2
360 PRINT "ANGLE DE DISCRIMINATION VERS L'ARRIERE:I2=";I2
370 END
```

```
620 B=X1*X2
630 B=S*B
640 V=V+B
650 B=-1
660 B=RND(B)
670 B=LOG(B)
680 U=B*D0
690 U=-U
700 DELETE T
710 DIM T(400)
720 FOR J=1 TO 400
730 P1=1/F0*(SQR(V(J)↑2+0.01*F0)-V(J))
740 IF U(J)>P1 THEN 820
750 Z(J)=F0/2*U(J)↑2+V(J)*U(J)
760 V(J)=F0*U(J)+V(J)+13891.28*SQR(E2/M2)*COS(A(J))
770 T(J)=1/H0*(SQR(V(J)↑2+0.01*H0*(1-2*Z(J)/0.01))-V(J))
780 V(J)=H0*T(J)+V(J)
790 T(J)=T(J)+0.01/V(J)
800 T(J)=U(J)+T(J)+1/H3*(SQR(V(J)↑2+2*0.011*H3)-V(J))
810 GO TO 980
820 V(J)=F0*P1+V(J)
830 P2=P1+0.01/V(J)
840 IF U(J)>P2 THEN 900
850 Z(J)=0.005+V(J)*(U(J)-P1)
860 V(J)=V(J)+13891.28*SQR(E2/M2)*COS(A(J))
870 T(J)=U(J)+(0.015-Z(J))/V(J)
880 T(J)=T(J)+1/H3*(SQR(V(J)↑2+2*0.011*H3)-V(J))
890 GO TO 980
900 P3=P2+1/F3*(SQR(V(J)↑2+2*0.011*F3)-V(J))
910 IF U(J)>P3 THEN 970
920 Z(J)=F3/2*(U(J)-P2)↑2+V(J)*(U(J)-P2)+0.015
930 V(J)=F3*(U(J)-P2)+V(J)
940 T(J)=1/H3*(SQR(V(J)↑2+2*0.011*H3*(1-Z(J)/0.011+0.015/0.011))-V(J))
950 T(J)=U(J)+T(J)
960 GO TO 980
970 T(J)=P3
980 I=INT(T(J)/L)
990 G(I-199)=G(I-199)+1
1000 NEXT J
1010 PRINT "K=";K
1020 NEXT K
1030 DIM I0(600)
1040 FOR I=200 TO 799
1050 I0(I-199)=I
1060 NEXT I
1070 PRINT "SURFACE DU FRAGMENT F=";
1080 INPUT F
1090 A0=INT(T1/L)-247
1100 G=G/(K-1)
1110 G=G/400
1120 FOR J=A0 TO A0+255
1130 G(J-199)=G(J-199)*F
1140 NEXT J
1150 VIEWPORT 0,130,0,100
1160 WINDOW A0,A0+255,-0.2*M0,M0
1170 AXIS @S1:10,M0/10
1180 MOVE @S1:A0+2,-0.1*M0
1190 PRINT @S1:A0
1200 MOVE @S1:A0+25,-0.1*M0
1210 PRINT @S1:"ORDONNEE MAX=";M0
```

```
1220 MOVE @S1:I0(1),G(1)
1230 DRAW @S1:I0,G
1240 MOVE @S1:INT(T1/L),0
1250 DRAW @S1:INT(T1/L),0.2*M0
1260 MOVE @S1:INT(T2/L),0
1270 DRAW @S1:INT(T2/L),0.2*M0
1280 MOVE @S1:A0+10,0.95*M0
1290 PRINT @S1:"TOF IONS AVEC CHAMP CONSTANT ";(K-1)*400;" TRAJECTOIRES
1300 MOVE @S1:A0+40,0.9*M0
1310 PRINT @S1:"ET PARENT METASTABLE"
1320 MOVE @S1:A0+105,0.9*M0
1330 PRINT @S1:"L=";L;" S/CANAL"
1340 MOVE @S1:A0+10,0.85*M0
1350 PRINT @S1:"U0=";U0;" V","U3=";U3;" V"
1360 MOVE @S1:A0+10,0.8*M0
1370 PRINT @S1:"DUREE DE VIE D0=";D0;" S"
1380 MOVE @S1:INT(T1/L)-10,0.65*M0
1390 PRINT @S1;"M1=";M1;" /"
1400 MOVE @S1:INT(T1/L)-10,0.75*M0
1410 PRINT @S1:"E1=";E1;" %V"
1420 MOVE @S1:INT(T1/L)-10,0.7*M0
1430 PRINT @S1:"T1=";INT(T1*1.0E+9)*1.0E-9;" S"
1440 MOVE @S1:INT(T2/L),0.65*M0
1450 PRINT @S1:"M2=";M2;" /"
1460 MOVE @S1:INT(T2/L),0.75*M0
1470 PRINT @S1:"E2=";E2;" %V"
1480 MOVE @S1:INT(T2/L),0.7*M0
1490 PRINT @S1:"T2=";INT(T2*1.0E+9)*1.0E-9;" S"
1500 IF S1=2 THEN 1580
1510 MOVE A0+100,0.5*M0
1520 PRINT "TABLE TRACANTE?";
1530 INPUT A$
1540 IF A$="N" THEN 1580
1550 S1=2
1560 VIEWPORT 0,150,0,100
1570 GO TO 1160
1580 END
1590 FOR J=1 TO 5
1600 FOR I=3 TO 598
1610 G(I)=(G(I-2)+4*G(I-1)+6*G(I)+4*G(I+1)+G(I+2))/16
1620 NEXT I
1630 NEXT J
1640 S1=32
1650 GO TO 1150
```

ANNEXE III.5:INFLUENCE DE LA FORME DU PULSEUR"

```
1:
 2:C      CALCUL DES TOF D'IONS AVEC PULSEUR SINUSOIDAL AMORTI
 3:       CALL INHUNI(0)
 4:       REAL L
 5:       REAL K
 6:       PRINT 10
 7:    10 FORMAT(' TENSION U1 ET U3?')
 8:       READ 1000,U0,U3
 9:       PRINT 20
10:    20 FORMAT(' MASSE M1 ET ENERGIE E1 DU PARENT?')
11:       READ 1000,M1,E1
12:       PRINT 30
13:    30 FORMAT(' MASSE M2 ET ENERGIE E2 DU FRAGMENT?')
14:       READ 1000,M2,E2
15:       PRINT 40
16:    40 FORMAT(' NBRE DE S/C L ET NBRE DE TRAJECTOIRES J0?')
17:       READ 1000,L,J0
18:       PRINT 50
19:    50 FORMAT(' DISTRIBUTION ANG. D ET ION PARENT IF0?')
20:       READ 1000,ID,IF0
21:       PRINT 60
22:    60 FORMAT(' PARAMETRES DU PULSEUR?')
23:       READ 1000,P1,P2,P3
24:    70 FORMAT(' INITIALISATION MATRICE K?')
25:       DIMENSION K(396)
26:    76 IF (IF0.EQ.0) GO TO 90
27:       E0=E1
28:       M=M1
29:       GO TO 110
30:    90 T1=0.
31:       I1=0
32:   100 E0=E2
33:       M=M2
34:   110 F0=9.648E9*U0/M
35:       F3=8.771E+9*U3/M
36:       S=800/SQRT(M)
37:       CALL INNORM(S,0.,-1)
38:       IT0=0
39:       DO 230 J=1,J0
40:       PRINT 950
41:       J1=1000*(J-1)+1
42:       J2=1000*J
43:       DO 230 JJ=J1,J2
44:C      CHOIX DES PARAMETRES ANGULAIRES
45:       A1=HUNI(1)
46:       A1=ACOS(A1*2-1)
47:       B1=HUNI(1)
48:       B1=2*3.1415926*B1
49:       E=E0
50:C      TOF ET TRAJECTOIRES SUIVANT X,Y,Z
51:   130 V=13891.28*SQRT(E/M)
52:       V1=V*SIN(A1)*COS(B1)
53:       V2=V*SIN(A1)*SIN(B1)
54:       V3=V*COS(A1)
55:       IF (IT0.EQ.1) GO TO 135
56:       V1=V1+HNORM(1)
```

```
      V2=V2+HNORM(1)
      V3=V3+HNORM(1)
  135 X=0
      Y=0
      Z=0
      T=0
      Q=2.5E-9
  140 Z=Z+V3*Q
      IF (Z.GE.0.005) GO TO 180
      X=X+V1*Q
      Y=Y+V2*Q
      V3=V3+F0*(1+P1*SIN(2*3.1416*T/P2)*EXP(-T/P3))*Q
C     CALCUL DU TOF
      T=T+Q
      GO TO 140
  180 T=T+0.01/V3
      T=T+1/F3*(SQRT(V3**2+2*0.011*F3)-V3)
      I=INT(T/L)
      IF((I.LT.251).OR.(I.GT.646)) GO TO 300
      IF ((IT0.EQ.1).AND.(M.EQ.M1))GO TO 240
      IF ((IT0.EQ.1).AND.(M.EQ.M2))GO TO 250
C     # CAS DE DISTRIBUTION ANGULAIRE
      IF(ID.NE.1) GO TO 190
      K(I-250)=K(I-250)+1
      GO TO 230
  190 IF(ID.NE.2) GO TO 200
      K(I-250)=K(I-250)+COS(A1)**2*10
      GO TO 230
  200 IF(ID.NE.3) GO TO 210
      K(I-250)=K(I-250)+SIN(A1)**2*10
      GO TO 230
  210 IF(ID.NE.4) GO TO 220
      K(I-250)=K(I-250)+SIN(A1)**2*SIN(B1)**2*100
      GO TO 230
  220 K(I-250)=K(I-250)+(COS(A1)**2+SIN(A1)**2*COS(B1)**2)*100
  230 CONTINUE
      IF(M.EQ.M2) GO TO 245
      E=0
C     TOF POUR UNE ENERGIE NULLE
      IT0=1
      GO TO 130
  240 T1=T
      I1=I
      GO TO 100
  245  E=0
      IT0=1
      GO TO 130
  250 T2=T
      I2=I
C     SORTIE DES RESULTATS
      PRINT 1500
      PRINT 2000,T1
      PRINT 1000,I1
      PRINT 2000,T2
      PRINT 1000,I2
      PRINT 3000,(K(I),I=1,396)
      GO TO 290
  300 PRINT 5000
  290 PRINT 4000
  950 FORMAT(' 1000 TRAJ. EN PLUS')
```

```
1000 FORMAT( )
1500 FORMAT(' SORTIE DES RESULTATS')
2000 FORMAT(F10.8)
3000 FORMAT(44(9F7.0,/))
3100 FORMAT(9F7.0)
4000 FORMAT(' FIN')
5000 FORMAT(' I NON COMPRIS ENTRE 151 ET 546')
      END
```

ANNEXE III.6:RESOLUTION DE L'EQUATION DE POISSON

```
C     SOLUTION DE L'EQUATION DE POISSON
      DIMENSION U(35   ,35   ,11 )
      PRINT 10
   10 FORMAT('  A = ')
      READ 1000,A
      PRINT 11
   11 FORMAT(''AIGUILLE=')
      READ 1000,J1
  150 D2=1E-4
C          CONDITIONS AUX LIMITES
  180 PRINT 185
  185 FORMAT('   CONDITIONS LIMITES (BORD GAUCHE,CYL.,DROIT):
  190 READ 1000,V1,V2,V3
  210 DO 230 I=1,35
  220 DO 225 J=1,35
      U(I,J,1)=V1
  225 CONTINUE
  230 CONTINUE
  240 DO 260 I=1,35
  245 DO 255 J=1,35
  250 U(I,J,11  )=V3
  255 CONTINUE
  260 CONTINUE
  270 DO 300 K=1,11
      DO 271 J=15,21
      U(1,J,K)=V2
      U(35,J,K)=V2
      U(J,1,K)=V2
      U(J,35,K)=V2
  271 CONTINUE
      DO 272 J=12,14
      U(2,J,K)=V2
      U(34,J,K)=V2
      U(J,2,K)=V2
      U(J,34,K)=V2
  272 CONTINUE
      DO 273 J=22,24
      U(2,J,K)=V2
      U(34,J,K)=V2
      U(J,2,K)=V2
      U(J,34,K)=V2
  273 CONTINUE
      DO 274 J=10,11
      U(3,J,K)=V2
      U(33,J,K)=V2
      U(J,3,K)=V2

      U(J,33,K)=V2
  274 CONTINUE
      DO 275J=25,26
      U(3,J,K)=V2
      U(33,J,K)=V2
      U(J,3,K)=V2
      U(J,33,K)=V2
  275 CONTINUE
```

```
      DO 276J=8,9
      U(4,J,K)=V2
      U(32,J,K)=V2
      U(J,4,K)=V2
      U(J,32,K)=V2
  276 CONTINUE
      DO 277 J=28,29
      U(4,J,K)=V2
      U(32,J,K)=V2
      U(J,4,K)=V2
      U(J,32,K)=V2
  277 CONTINUE
      U(5,7,K)=V2
      U(31,7,K)=V2
      U(7,5,K)=V2
      U(7,31,K)=V2
      U(5,29,K)=V2
      U(31,29,K)=V2
      U(29,5,K)=V2
      U(29,31,K)=V2
      U(6,6,K)=V2
      U(30,30,K)=V2
      U(6,30,K)=V2
      U(30,6,K)=V2
  300 CONTINUE
      IF(J1.EQ.35) GO TO 304
      DO 303J=J1,35
      U(18,J,6)=V2
  303 CONTINUE
  304  DIMENSION N1(35)
      DIMENSION N2(35)
      N1(2)=15
      N2(2)=21
      N1(3)=12
      N2(3)=24
      N1(4)=10
      N2(4)=26
      N1(5)=8
      N2(5)=28
      N1(6)=7
      N2(6)=29
      N1(7)=6
      N2(7)=30
      N1(8)=5
      N2(8)=31
      N1(9)=5
      N2(9)=31
      N1(10)=4
      N2(10)=32
      N1(11)=4
      N2(11)=32
      DO 301I=12,14
      N1(I)=3
      N2(I)=33
  301 CONTINUE
      DO 302 I=15,18
      N1(I)=2
      N2(I)=34
  302 CONTINUE
      DO 305 I=2,17
```

```
      N1(36-I)=N1(I)
      N2(36-I)=N2(I)
  305 CONTINUE
  310 D=0
  320 DO 400 K=2,10
  330 DO 390 I=2,34
        I1=N1(I)
        I2=N2(I)
        DO 389 J=I1,I2
      IF ((I.EQ.18).AND.(J.GE.J1).AND.(K.EQ.6)) GO TO 389
      S=U(I,J,K)
  350 U(I,J,K)=A*(U(I+1,J,K)+U(I-1,J,K)+U(I,J+1,K)+U(I,J-1,K)
     1+U(I,J,K+1)+U(I,J,K-1)-(6-1./A)*U(I,J,K))
      D1=ABS(U(I,J,K)-S)
  370 IF(D1.LT.D)GO TO389
      D=D1
  389 CONTINUE
  390 CONTINUE
  400 CONTINUE
      PRINT 410,D
  410 FORMAT(' D=',E10.4)
  420 IF(D.GT.D2)GO TO310
 1000 FORMAT( )
C                          SORTIE DES RESULTATS
       DO 1 K=4,11
       DO 1 J=12,24
    1  PRINT 1010,K,J,(U(I,J,K),I=12,18)
 1010    FORMAT(2I3,7F7.3,/)
         PRINT 2000
 2000    FORMAT(' FIN')
       END
```

ANNEXE III.7 : PERTURBATION DE L'AIGUILLE D'INTRODUCTION DU GAZ

```
C      CALCUL DES TOF D'IONS
       CALL INHUNI(0)
       REAL N1,N2,N3,L
       REAL K
       PRINT 10
  10 FORMAT(' TENSION U3?')
       READ 1000,U3
       PRINT 20
  20 FORMAT(' MASSE M1 ET ENERGIE E1 DU PARENT?')
       READ 1000,M1,E1
       PRINT 30
  30 FORMAT(' MASSE M2 ET ENERGIE E2 DU FRAGMENT?')
       READ 1000,M2,E2
       PRINT 40
  40 FORMAT(' NBRE DE S/C L ET NBRE DE TRAJECTOIRES J0?')
       READ 1000,L,J0
       PRINT 50
  50 FORMAT(' DISTRIBUTION ANG. D ET ION PARENT IF0?')
       READ 1000,ID,IF0
       PRINT 60
  60 FORMAT(' MATRICE O(5) ET P(13) DU CHAMP?')
       DIMENSION O(5)
       READ 1000,(O(I),I=1,5)
       DIMENSION P(13)
       READ 1000,(P(I),I=1,13)
       PRINT 70
  70 FORMAT(' INITIALISATION MATRICE K?')
       DIMENSION K(396)
       READ 1000,I0
       IF (I0.EQ.0) GOTO 76
       READ 3100,(K(I),I=1,396)
  76 IF (IF0.EQ.0) GO TO 90
       E0=E1
       M=M1
       GO TO 110
  90 T1=0.
       I1=0
 100 E0=E2
       M=M2
 110 F0=9.648E7/M
       F3=8.771E+9*U3/M
       S=800/SQRT(M)
       CALL INNORM(S,0.,-1)
       IT0=0
       DO 230 J=1,J0
       PRINT 950
       J1=1000*(J-1)+1
       J2=1000*J
       DO 230 JJ=J1,J2
C      CHOIX DES PARAMETRES ANGULAIRES
       A1=HUNI(1)
       A1=ACOS(A1*2-1)
       B1=HUNI(1)
       B1=2*3.1415926*B1
       E=E0
```

```
C     TOF ET TRAJECTOIRES SUIVANT X,Y,Z
  138 V=13891.28*SQRT(E/M)
      V1=V*SIN(A1)*COS(B1)
      V2=V*SIN(A1)*SIN(B1)
      V3=V*COS(A1)
      IF (IT0.EQ.1) GO TO 135
      V1=V1+HNORM(1)
      V2=V2+HNORM(1)
      V3=V3+HNORM(1)
  135 X=0
      Y=-0.0002
      Z=0
      T=0
      Q=1E-8
  140 Z=Z+V3*Q
      IF (Z.GE.0.005) GO TO 180
      X=X+V1*Q
      Y=Y+V2*Q
      N1=(X-V1*Q)*1000
      N2=(Y-V2*Q)*1000
      N3=(Z-V3*Q)*1000
      R1=N3**2-25
      R2=1+P(2)*N1**2+P(3)*N3**2
      R3=P(1)+P(6)*N2+P(7)*N2**2
      R4=1+P(8)*N2+P(9)*N2**2+P(4)*N1**2+P(10)*N1**2*N2
     1+P(11)*N1**2*N2**2+P(5)*N3**2+P(12)*N3**2*N2+P(13)*N3**2*N2*
      D1=2*(O(3)+O(4)*N3+O(5)*N3**2)
      H1=2*N1*R1*R3./R4*(P(2)-R2/R4*(P(4)+P(10)*N2+P(11)*N2**2))
  150 V1=V1-F0*Q*(N1*D1+H1)*1000
      H2=P(10)*N1**2+P(12)*N3**2+2*N2*(P(9)+P(11)*N1**2+P(13)*N3*
     1+P(8)
      H2=R1*R2./R4*(P(6)+2*P(7)*N2)-R1*R2*R3./R4**2*H2
      V2=V2-F0*Q*(N2*D1+H2)*1000
      D3=O(1)+O(4)*(N1**2+N2**2)+2*N3*(O(2)+O(5)*(N1**2+N2**2))
      H3=R2+R1*P(3)-R1*R2./R4*(P(5)+P(12)*N2+P(13)*N2**2)
      H3=2*N3*R3./R4*H3
      V3=V3-F0*Q*(D3+H3)*1000
      IF ((ABS(V1*Q).GT.1E-4).OR.(ABS(V2*Q).GT.1.0E-4)) GO TO 160
      IF (ABS(V3*Q).GT.1E-4) GO TO 160
1
  160 V1=V1+F0*Q*(N1*D1+H1)*1000
      V2=V2+F0*Q*(N2*D1+H2)*1000
      V3=V3+F0*Q*(D3+H3)*1000
      Q=Q/2
      GO TO 150
C     CALCUL DU TOF
  170 T=T+Q
      GO TO 140
  180 T=T+0.01/V3
      T=T+1./F3*(SQRT(V3**2+2*0.011*F3)-V3)
      I=INT(T/L)
      IF((I.LT.251).OR.(I.GT.645)) GO TO 300
      IF ((IT0.EQ.1).AND.(M.EQ.M1))GO TO 240
      IF ((IT0.EQ.1).AND.(M.EQ.M2))GO TO 250
C     # CAS DE DISTRIBUTION ANGULAIRE
      IF(ID.NE.1) GO TO 190
      K(I-250)=K(I-250)+1
      GO TO 230
  190 IF(ID.NE.2) GO TO 200
      K(I-250)=K(I-250)+COS(A1)**2*10
```

```
      GO TO 230
  200 IF(ID.NE.3) GO TO 210
      K(I-250)=K(I-250)+SIN(A1)**2*10
      GO TO 230
  210 IF(ID.NE.4) GO TO 220
      K(I-250)=K(I-250)+SIN(A1)**2*SIN(B1)**2*100
      GO TO 230
  220 K(I-250)=K(I-250)+(COS(A1)**2+SIN(A1)**2*COS(B1)**2)*100
  230 CONTINUE
      IF(M.EQ.M2) GO TO 245
      E=0
C     TOF POUR UNE ENERGIE NULLE
      IT0=1
      GO TO 130
  240 T1=T
      I1=I
      GO TO 100
  245  E=0
      IT0=1
      GO TO 130
  250 T2=T
      I2=I
C     SORTIE DES RESULTATS
      PRINT 1500
      PRINT 2000,T1
      PRINT 1000,I1
      PRINT 2000,T2
      PRINT 1000,I2
      PRINT 3000,(K(I),I=1,396)
      GO TO 290
  300 PRINT 5000
  290 PRINT 4000
  950 FORMAT(' 1000 TRAJ. EN PLUS')
 1000 FORMAT( )
 1500 FORMAT(' SORTIE DES RESULTATS')
 2000 FORMAT(F10.8)
 3000 FORMAT(44(9F7.0,/))
 3100 FORMAT(9F7.0)
 4000 FORMAT(' FIN')
 5000 FORMAT(' I NON COMPRIS ENTRE 251 ET 646')
      END
```

ANNEXEIII,4:TEMPS DE VOL D'UN ION METASTABLE

```
 REM**TOF IONS**
2 GO TO 100
4 REM**SMOOTH**
5 GO TO 1590
100 PRINT "TEMPS DE VOL POUR LES IONS AVEC CHAMP CONSTANT ET METASTABLE
110 S1=32
120 M0=70
130 PRINT "BON CHOIX DE LA DISTRIBUTION ANGULAIRE????(LIGNE 980)"
140 PRINT "DIFFERENCE DE POTENTIEL ELECTRONS-IONS:U0(V)=";
150 INPUT U0
160 PRINT "DIFFERENCE DE POTENTIEL DANS LA ZONE 3:U3(V)=";
170 INPUT U3
180 PRINT "MASSE DE L'ION PARENT:M1(AG OU MG)=";
190 INPUT M1
200 PRINT "VALEUR DE L'ENERGIE DU PARENT E1(%V):E1=";
210 INPUT E1
220 PRINT "MASSE DE L'ION FRAGMENT :M2(AG OU MG)=";
230 INPUT M2
240 PRINT "VALEUR DE L'ENERGIE DU FRAGMENT E2(%V):E2=";
250 INPUT E2
260 PRINT "DUREE DE VIE DU PARENT D0(S)=";
270 INPUT D0
280 SET DEGREES
290 DELETE G
300 DIM G(600)
310 G=0
320 L=3.91E-9
330 FOR K=1 TO 5
340 F0=9.648E+9*U0/M1
350 F3=8.771E+9*U3/M1
360 S=800/SQR(M1)
370 H0=9.648E+9*U0/M2
380 H3=8.771E+9*U3/M2
390 T1=2*SQR(0.01/F0)
400 V1=SQR(0.01*F0)
410 T1=T1+1/F3*(SQR(V1↑2+2*0.011*F3)-V1)
420 T2=2*SQR(0.01/H0)
430 V1=SQR(0.01*H0)
440 T2=T2+1/H3*(SQR(V1↑2+2*0.011*H3)-V1)
450 DELETE A,U,X1,X2,V,Z,B
460 DIM A(400),U(400),X1(400),X2(400),V(400),Z(400),B(400)
470 A=-1
480 A=RND(A)
490 A=A*2
500 A=A-1
510 A=ACS(A)
520 X1=-1
530 X1=RND(X1)
540 X2=-1
550 X2=RND(X2)
560 V=0
570 X1=LOG(X1)
580 X1=-2*X1
590 X1=SQR(X1)
600 X2=360*X2
610 X2=COS(X2)
```

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE III

(1) WILEY W.C. et Mc LAREN I.H. (1955). Rev. of Sc. Inst. 26, 1150.

(1 bis) MORIN P. et al. (1980). J. Chimie Phys. 77, 605.

CHAPITRE IV

(2) BAER T., GUYON P.M. et al. (1978). J. Phys. B 11, L141.

(3) DIXON R.N. et HULL S.E. (1969). Chem. Phys. Lett. 3, 367.

(4) GARDNER J.L. et SAMSON J.A.R. (1975). J. Chem. Phys. 62, n° 11, 4460.

(5) KRUPENIE P.H. (1972). J. Phys. Chem. Ref. Data 1, n° 2, 423.

(6) GILMORE F.R. (1965). J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 5, 369.

(7) SAMSON J.A.R. (1979). J. of El. Spect. 15, 257.

(8) GUYON R.M. et NENNER I. (1980). Applied Optics 19, 4068.

(9) EDQUIST O. et al. (1970). Physica Scripta 1, 25.

(10) MOSELEY J. et DURUP J. (1981). Ann. Rev. Phys. Chem. 32, 53.

(11) BEEBE N.H.F., THULSTRUP E.W. et ANDERSON A. (1975). J. Chem. Phys. 64, 2080.

(12) FANO U. (1961). Phys. Rev. 124, 1866.

(13) CARRE M., ROCHE A.L. et al. (1980). Mol. Phys. 40, 1453.

(14) BLYTH R.G.C., POWIS I. et DANBY C.J. (1979). Chem. Phys. Lett. 70, 1626.

(15) FERREIRA L.P. Thèse à publier.

(16) MIES F.H. (1968). Phys. Rev. 175, 164.

(17) LANGHOFF P.W. et al. (1979). Int. J. of Quant. Chem. 13, 645.

(18) TANAKA K. et YOSHIMINE M. (1979). J. Chem. Phys. 70, n° 4, 1626.

(19) LOZIER W.W. (1936). Phys. Rev. 46, 268.

(20) DOOLITTLE P.H., SCHOEN R.I. et SCHUBERT K.E. (1968). J. Chem. Phys. 49, 5108.

(21) DANBY C.J. et ELAND J.H.D. (1972). Int. J. Mass. Spect. and Ion Phys. 8, 143 et 153.

CHAPITRE V

(22) KRUPENIE P.H. (1966). The Band Spectrum of Carbon Monoxide NSRDS-NBS-5.

(23) LEFEBVRE-BRION H. et MOSER C.M. (1964). J. Mol. Spectry. 13, 418.

(24) GUERIN F. (1970). Theoret. Chim. Acta 17, 97.

(25) TURNER D.W. et al. (1970). Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley Interscience, London.

(26) CODLING K. et POTTS A.W. (1974). J. Phys. B 7, 163.

(27) ÅSBRINK L., FRIDTH C., LINDHOLM E. et CODLING K. (1974). Physica Scripta 10, 183.

(28) LORQUET J.C. and CADET C. (1971). Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 7, 245.

(29) OKUDA M. et JONATHAN N. (1974). J. of Electron. Spectrosc. 3, 19.

(30) LOCHT E. (1976). Chem. Phys. 22, 13.

(31) EL-SHERBINI Th.M. et VAN DER WIEL M.J. (1971). Physica 59, 433.

(32) KOLLMANN K. (1975). Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 17, 261.

(33) WIGHT G.R., VAN DER WIEL M.J. et BRION C.E. (1975). J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 9, n° 4, 675.

(34) MASUOKA T. et SAMSON J.A.R. (1980). J. Chim. Phys. 77, 623.

(35) MASUOKA T. et SAMSON J.A.R. (1981). J. Chem. Phys. 74, n° 2, 1093.

(36) MOORE G.E. (1949). Atomic Energy Levels, vol. 1, NBS Circ.467.